

00/589597  
IAPM Rec'd PCT/PTO 16 AUG 2006

Kongenere, chlorierte, bromierte und/oder iodierte, fluorierte aromatische Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Das Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, kongenere, chlorierte, bromierte und/oder iodierte, fluorierte aromatische Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur.

10

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue Verfahren zur Herstellung von kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, fluorierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur.

15 Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, fluorierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur.

Der Stand der Technik

20

Polychlorierte Diphenylether, Biphenyle und Diphenylmethane werden noch immer als Wärmeüberträger, Flammfeste dielektrische Isolierflüssigkeiten in Hochspannungstransformatoren und Kondensatoren oder als Hydrauliköle im Bergbau eingesetzt. Polybromierte Diphenylether und Biphenyle werden als Flammenschutzmittel für Kunststoffe verwendet. Zahlreiche Vertreter dieser Verbindungsklassen sind aber  
25 hochtoxisch und/oder Vorläufer von hochtoxischen polychlorierten oder polybromierten Dibenzofuranen oder die Dibenzo-p-dioxinen. Da die Verbindungen in der Natur gar nicht oder nur sehr schwer abgebaut werden und außerdem lipophil sind, reichern sie sich im Fettgewebe von Organismen an und gelangen so auch in den menschlichen  
30 Organismus. Es ist daher notwendig, diese Verbindungen auch noch in Spuren nachzuweisen, um beispielsweise gefährlichen Kontaminationen vorzubeugen (vgl.:

- Römpf Online 2003, »Polychlorierte Biphenyle«, »PCB-Abbau«,  
»Polybromierte Biphenyle«, »Schadstoff-Höchstmenge-Verordnung«,  
35 »Flammenschutzmittel« und »Dioxine«;

BEST AVAILABLE COPY

- Mitchell D. Erickson, »Introduction: PCB Properties, Uses, Occurrence, and Regulatory History«, in Robertson and Hanson (Editors), PCB, The University Press of Kentucky, Seiten xi bis xxviii, 2001;
  - 5 - George M. Frame, »The Current State-of-the-Art of Comprehensive, Quantitative, Congener-Specific PCB Analysis, and What We Now Know about the Distributions of Individual Congeners in Commercial Aroclor Mixtures«, in Robertson and Hanson (Editors), PCB, The University Press of Kentucky, Seiten 3 bis 9, 2001;
  - 10 - Hans-Joachim Lehmler, Carolyn P. Brock, Brian Patrick, Larry D. Robertson, »Synthesis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Their Metabolites Using the Suzuki-Coupling«, in Robertson and Hanson (Editors), PCB, The University Press of Kentucky, Seiten 57 bis 60, 2001;
  - 15 - Göran Marsh, Jiwei Hu, Eva Jakobsson, Sara Rahm, and Ake Bergman, »Synthesis and Characterization of 32 Polybrominated Diphenyl Ethers«, Environmental Science and Technology, Band 33, Seiten 3033 bis 3037, 1999;
  - 20 - Anders Garå, Kurt Andersson, Carl-Axel Nilsson und Ake Norström, »Synthesis of halogenated diphenyl ethers and dibenzofurans – A discussion of specific isomers available«, Chemosphere; und
  - Michael Herrmann, Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin, Bundesrepublik Deutschland, »UGILEC« August 2002).
  - 25
- In der deutschen Patentanmeldung DE 199 49 950 A 1 wird bereits ganz allgemein die Verwendung von chlorierten, bromierten und/oder iodierten, monofluorierten, polycyclischen aromatischen Verbindungen wie Biphenyle, Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
- 30 - als interne Standards, die gemeinsam mit ihren Stammverbindungen, d. h. den nicht fluorierten, chlorierten, bromierten und/oder iodierten Biphenylen, Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse durchlaufen und anschließend gemeinsam mit diesen
- 35 oder getrennt von diesen detektiert und/oder analysiert werden,

- als externe Standards, die anstelle ihrer Stammverbindungen physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Kalibrierung dieser Prozesse durchlaufen und getrennt von den Stammverbindungen analysiert und/oder detektiert werden, und/oder

5

- als Modellverbindungen, die anstelle ihrer Stammverbindungen chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchlaufen und deren Reaktionsprodukte detektiert und/oder analysiert werden,

10

vorgeschlagen. Nähere Einzelheiten zur Struktur der chlorierten, bromierten und/oder iodierten, monofluorierten Biphenyle, Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane und zu ihrer Herstellung werden aber nicht mitgeteilt. Chlorierte, bromierte und/oder iodierte, monofluorierte Diphenylether und Diphenylmethane werden nicht erwähnt.

15

2-Fluor-4-brom-biphenyl ist ein handelsübliches Produkt, das von der Firma Syntho, bezogen werden kann. Es ist als Standard für die quantitative Analyse von chlorierten, bromierten und/oder iodierten Biphenylen nur eingeschränkt geeignet.

20

Aus dem russischen Patent RU 2091789 C ist die Verwendung einer Mischung aus Monofluortetrachlordibenzo-p-dioxin, Monofluorpentachlordibenzo-p-dioxin, und Monofluorheptachlordibenzo-p-dioxin als interner Standard für die quantitative Analyse von chlorierten dibenzo-p-dioxinen bekannt. Im Einzelnen werden 2-Fluor-6,7,8,9-tetrachlordibenzo-p-dioxin, 2-Fluor-1,3,4,7,8-pentachlordibenzo-p-dioxin und 2-Fluor-1,3,4,6,7,8,9-heptachlordibenzo-p-dioxin verwendet. Die Mischung ist aber für die quantitative Analyse von chlorierten, bromierten und/oder iodierten Dibenzo-p-dioxinen nur eingeschränkt geeignet.

25

Dihalogenierte Diphenyliodoniumsalze, wie 4,4'-Difluor-, 4,4'-Dichlor-, 4,4'-Dibrom- und 4,4'-Diiod-diphenyliodoniumsalze, sind aus dem Artikel von F. Marshall Beringer, Robert A. Falk, Marilyn Karniol, Irving Lillien, Giulio Masullo, Marvin Mausner und Erwin Sommer, »Diaryliodonium Salts. IX. The Synthesis of Substituted Diphenyl Iodonium Salts«, Journal of the American Chemical Society, Band 81, Seiten 342 bis 351, 1959, bekannt. Polybromierte Diphenyliodoniumsalze sind aus dem Artikel von Göran Marsh, Jiwei Hu, Eva Jakobsson, Sara Rahm, and Ake Bergman, »Synthesis and Characterization of 32 Polybrominated Diphenyl Ethers«, Environmental Science and Technology, Band 33, Seiten 3033 bis 3037, 1999, bekannt. Ihre Verwendung zur

30

35

Herstellung von kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, monofluorierten Diphenylethern wird nicht beschrieben.

- 5 Difluorierte aromatische Verbindungen mit mindestens zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur, die nicht chloriert, bromiert und/oder iodiert sind, sowie ihre Verwendung in der Analytik polycyclischer aromatischer Verbindungen, sind aus dem Artikel von J. T. Anderson und U. Weis, »Gas chromatographic determination of polycyclic aromatic compounds with fluorinated analogues as internal standards«, in Journal of Chromatography A, 659 (1994), Seiten 151 bis 161, oder dem Artikel von G. Luthe, F. Ariese und U. A. Th. Brinkman, »Retention behaviour of higher fluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in reversed-phase liquid chromatography«, in Chromatographia, Januar 2004, bekannt. Hierin wird zusammenfassend ausgeführt, dass die difluorierten polycyclischen aromatischen Verbindungen gegenüber ihren Stammverbindungen sehr viel größere Unterschiede aufweisen als die monofluorierten polycyclischen aromatischen Verbindungen, sodass sie weniger gut als interne Standards geeignet sind.
- 10  
15

#### Die Aufgabe der Erfindung

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue kongenere, chlorierte, bromierte und/oder iodierte, fluorierte aromatische Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur bereitzustellen, die sich mit Vorteil in der Analytik organischer Verbindungen, insbesondere der Umweltanalytik, der Toxikologie, der Biochemie und der Medizin

25

- als interne Standards und Surrogatstandards, die gemeinsam mit ihren Stammverbindungen, d. h. den nicht fluorierten, kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur, physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse durchlaufen und anschließend gemeinsam mit diesen oder getrennt von diesen detektiert und/oder analysiert werden,
  - als externe Standards, die anstelle ihrer Stammverbindungen physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Kalibrierung dieser Prozesse durchlaufen und getrennt von den Stammverbindungen analysiert und/oder detektiert werden, und/oder
- 30  
35

- als Modellverbindungen, die anstelle ihrer Stammverbindungen chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchlaufen und deren Reaktionsprodukte detektiert und/oder analysiert werden,

5

oder als wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von chlorierten, bromierten und/oder iodierten, monofluorierten oder difluorierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur mit Vorteil verwenden lassen.

- 10 Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Verfahren zu Herstellung von kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, fluorierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur bereitzustellen, die die gezielte Herstellung dieser neuen Verbindungen in einfacher Weise gestatten.

15

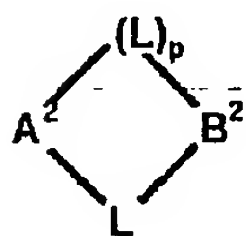
Die erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurden die neuen kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, fluorierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur

20 gefunden, wobei die fluorierten aromatischen Verbindungen die allgemeine Formel I oder II:



25



(II);

worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 30  $p$  0 oder 1;

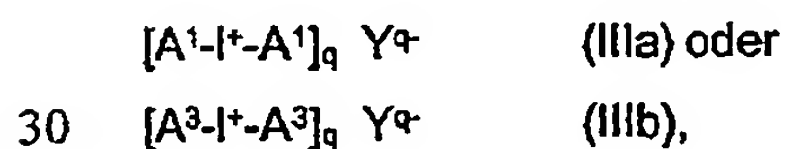
$A^1$  einbindiger, monofluorierter Phenylrest oder einbindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, monofluorierter Phenylrest;

- B<sup>1</sup> einbindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter Phenylrest oder einbindiger, nicht halogener Phenylrest;
- 5 A<sup>2</sup> zweibindiger, monofluorierter Phenylrest oder zweibindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, monofluorierter Phenylrest;
- B<sup>2</sup> zweibindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter Phenylrest oder zweibindiger, nicht halogener Phenylrest;
- 10 L Sauerstoffatom, Schwefelatom oder Alkylrest;

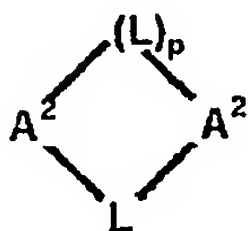
mit den Maßgaben, dass

- 15 (1) in den Verbindungen I und II der Phenylrest A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der Phenylrest B<sup>1</sup> oder B<sup>2</sup> nicht halogeniert ist;
- (2) bei den monobromierten Verbindungen I mit p = 0 der Phenylrest B<sup>1</sup> mit dem Bromatom substituiert ist;
- 20 (3) bei den tetrachlorierten Verbindungen II mit p = 1 und L = Sauerstoffatom beide Phenylreste A<sup>2</sup> und B<sup>2</sup> mit mindestens einem Chloratom substituiert sind und
- (4) die penta-, hexa- und heptahalogenierten Verbindungen II mit p = 1 und L = Sauerstoffatom mit Brom und/oder Iod oder mit Chlor sowie Brom und/oder Iod
- 25 substituiert sind;

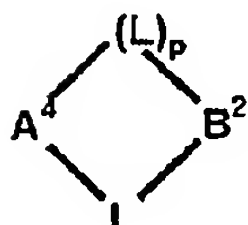
die allgemeine Formel III, IV, V, VI oder VII aufweisen:



35



(VI) oder



(VII);

5

worin die Variablen  $A^1$ ,  $B^1$ ,  $A^2$ ,  $B^2$  und  $L$  sowie der Index  $p$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variablen  $Y$ ,  $A^3$  und  $A^4$  sowie der Index  $q$  die folgende Bedeutung haben:

10  $q$  ganze Zahl von 1 bis 4;

$Y$  Säureanion;

15  $A^3$  einbindiger, difluorierter Phenylrest oder einbindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, difluorierter Phenylrest;

$A^4$  zweibindiger, difluorierter Phenylrest oder zweibindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, difluorierter Phenylrest;

20 mit den Maßgaben, dass

(5) bei den difluorierten Verbindungen III  $A^1$  kein einbindiger, monofluorierter Phenylrest ist;

25 (6) bei den difluorierten Verbindungen IV mindestens ein Phenylrest  $A^1$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist;

(7) bei den difluorierten Verbindungen V der Phenylrest  $A^3$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der einbindige Phenylrest  $B^1$  nicht halogeniert ist;

30

(8) bei den difluorierten Verbindungen VI mindestens ein Phenylrest  $A^2$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist und

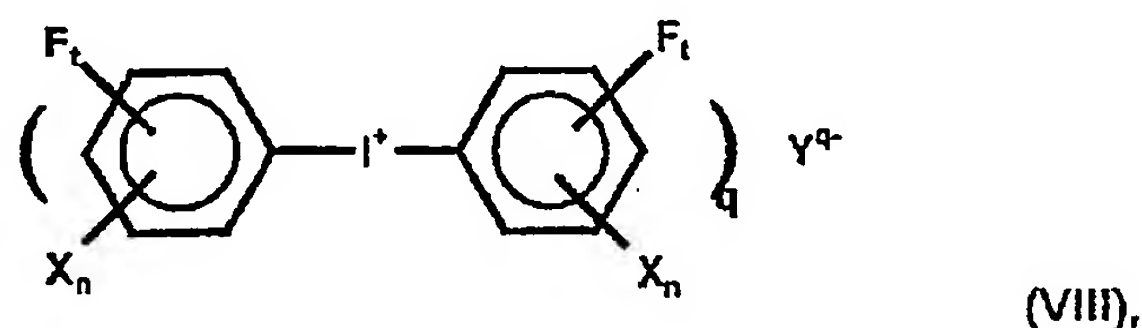
(9) bei den difluorierten Verbindungen VII der Phenylrest A<sup>3</sup> chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der zweibindige Phenylrest B<sup>2</sup> nicht halogeniert ist.

5 Im Folgenden werden die neuen, kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, fluorierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur der allgemeine Formeln I bis VII als »erfindungsgemäße Verbindungen I bis VII« bezeichnet.

10 Darüber hinaus wurde das neue Verfahren zu Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen I, IV oder V gefunden, bei dem man

(1) ein symmetrisches, difluoriertes oder tetrafluoriertes Iodoniumsalz der allgemeinen Formel (VIII):

15



20

worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

t 1 oder 2,

n 0 oder ganze Zahl von 1 bis 4,

25

q ganze Zahl von 1 bis 4,

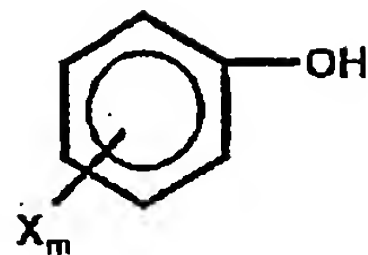
X Chlor, Brom und/oder Iod und

30

Y Säureanion;

mit einem chlorierten, bromierten und/oder iodierten Phenol der allgemeinen Formel (IX):





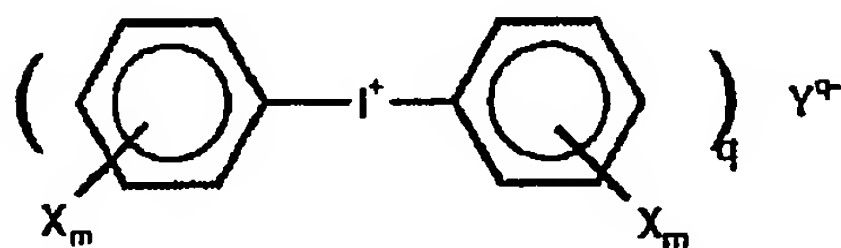
(IX),

5        worin der Index  $m = 0$  oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 und die Variable  $X$  die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

umsetzt mit den Maßgabe, dass  $m =$  eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn  $n = 0$ ; oder alternativ

10

(2) ein symmetrisches, nicht fluoriertes Diphenyliodoniumsalz der allgemeinen Formel (X):

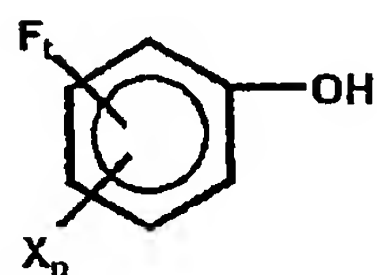


15

(X),

worin die Variablen  $X$  und  $Y$  und die Indizes  $m$  und  $q$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben;

20        mit einem monofluorierten oder difluorierten Phenol der allgemeinen Formel (XI):



(XI),

25

worin der Index  $n$  und die Variable  $X$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben und der Index  $t = 1$  oder 2;

umsetzt, mit den Maßgaben, dass  $m =$  eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn  $n = 0$ ,  
und  $n =$  eine ganze Zahl von 1 bis 4, wenn  $m = 0$ .

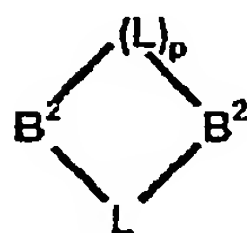
Im Folgenden wird das neue Verfahren zu Herstellung von erfindungsgemäßen  
5 Verbindungen I, IV oder V als »erfindungsgemäßes Verfahren 1« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen  
Verbindungen I, II und IV bis VII gefunden, bei dem man

- 10 (1) eine chlorierte, bromierte und/oder iodierte, aromatische Verbindung mit zwei  
Benzolringen in ihrer Grundstruktur der allgemeinen Formel XII oder XIII:



15



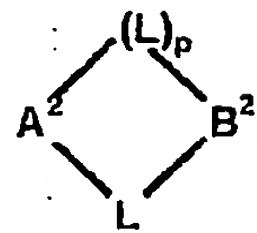
(XIII);

- 20 worin die Variablen  $B^1$ ,  $B^2$  und  $L$  und der Index  $p$  die vorstehend angegebene  
Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Phenylreste  $B^1$   
oder  $B^2$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist; monofluoriert oder difluoriert oder  
alternativ

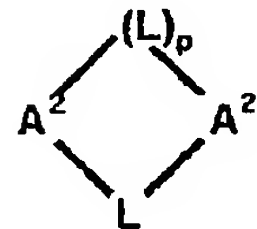
- (2) eine monofluorierte oder difluorierte, aromatische Verbindung mit zwei  
Benzolringen in ihrer Grundstruktur der allgemeinen Formel XIV bis XIX:

25



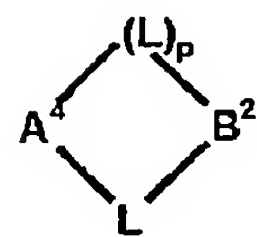


(XVII),



(XVIII) oder

5



(XIX);

10

worin die Indizes und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, der Maßgabe, dass die Phenylreste A¹ bis A⁴ und B¹ und B² nicht chloriert, bromiert oder iodiert sind,

chloriert, bromiert und/oder iodiert oder alternativ

15 (3)

ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes Benzolderivat mit einem bromierten und/oder iodierten, monofluorierten oder difluorierten Benzol oder Alkylbenzol oder einem bromierten und/oder iodierten, chlorierten, monofluorierten oder difluorierten Benzol oder Alkylbenzol umgesetzt oder alternativ

20

(4)

ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes, monofluoriertes oder difluoriertes Benzolderivat mit einem bromierten und/oder iodierten Benzol oder Alkylbenzol oder einem bromierten und/oder iodierten, chlorierten Benzol oder Alkylbenzol umgesetzt.

25

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen I, II oder IV bis VII als »erfindungsgemäßes Verfahren 2« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen III gefunden, bei dem man ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes, monofluoriertes oder difluoriertes Benzol mit Iodisulfat umsetzt und das im folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren 3« bezeichnet wird.

5

Nicht zuletzt wurden die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen I bis VIII und der nach den erfindungsgemäßen Verfahren 1 bis 3 hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen I bis VII in der Analytik und der Synthese organischer Verbindungen gefunden, was im Folgenden zusammenfassend als

10 »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung

15

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verbindungen I bis VIII, der erfindungsgemäßen Verfahren 1, 2 und 3 sowie der erfindungsgemäßen Verwendung gelöst werden

20 konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Verbindungen I, II und IV bis VII mit Vorteil in der Analytik organischer Verbindungen, insbesondere der Umweltanalytik, der Toxikologie, der Biochemie und der Medizin,

25

- als interne Standards und Surrogatsstandards, die gemeinsam mit ihren Stammverbindungen, d. h. den nicht fluorierten, kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten aromatischen Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur, physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse durchlaufen und anschließend gemeinsam mit diesen oder getrennt von diesen detektiert und/oder analysiert werden,
- 30
- als externe Standards, die anstelle ihrer Stammverbindungen physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Kalibrierung dieser Prozesse durchlaufen und getrennt von den Stammverbindungen analysiert und/oder detektiert werden, und/oder
- 35

- als Modellverbindungen, die anstelle ihrer Stammverbindungen chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchlaufen und deren Reaktionsprodukte detektiert und/oder analysiert werden,

5

hervorragend verwenden ließen.

Außerdem war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Verbindungen I, IV oder V in einfacher, eleganter und sehr gut reproduzierbarer Weise mit Hilfe des

10 erfindungsgemäßen Verfahrens 1 herstellen ließen.

15

Des Weiteren war es überraschend, dass sich erfindungsgemäße Verbindungen I, II und IV bis VII in einfacher, eleganter und sehr gut reproduzierbarer Weise mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 herstellen ließen.

Darüber hinaus war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Verbindungen III in einfacher, eleganter und sehr gut reproduzierbarer Weise mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 3 herstellen ließen.

## 20 Ausführliche Beschreibung der Erfindung

### 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen I bis VII

#### 1.1 Vorbemerkung

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Passus »mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur«, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen I bis VII eine Grundstruktur mit zwei direkt, d. h. über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, und/oder über mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder mindestens

30 einen Alkylrest miteinander verknüpfte Grundstruktur aufweisen, die mit weiteren aromatischen Resten substituiert und/oder anneliert sein kann. Diese weiteren aromatischen Reste können ebenfalls chloriert, bromiert und/oder iodiert sein. Darüber hinaus können sowohl die Grundstruktur als auch die ggf. vorhandenen weiteren aromatischen Reste noch andere, von aromatischen Resten und von Halogenatomen

35 verschiedene Substituenten tragen. Beispiele geeigneter sonstiger Substituenten sind gegebenenfalls fluorierte, chlorierte, bromierte und/oder iodierte Alkylgruppen,

insbesondere Methylgruppen. Vorzugsweise weist die Grundstruktur keine weiteren aromatischen Reste auf.

## 1.2 Die erfindungsgemäßen Verbindungen I

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I weisen die allgemeine Formel I



10 auf.

In der allgemeinen Formel haben die Variablen und der Index die folgende Bedeutung:

15 

p 0 oder 1;

A<sup>1</sup> monofluorierter Phenylrest oder chlorierter, bromierter und/oder iodierter, insbesondere chlorierter und/oder bromierter, monofluorierter Phenylrest;

20 

B<sup>2</sup> chlorierter, bromierter und/oder iodierter, insbesondere chlorierter und/oder bromierter, Phenylrest oder nicht halogenerter Phenylrest und

L Sauerstoffatom, Schwefelatom oder Alkylenrest, vorzugsweise Sauerstoffatom oder Alkylenrest und insbesondere Sauerstoffatom und Methylenrest;

25 mit den Maßgaben, dass

(1) in den Verbindungen I der Phenylrest A<sup>1</sup> chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der Phenylrest B<sup>1</sup> nicht halogeniert ist und

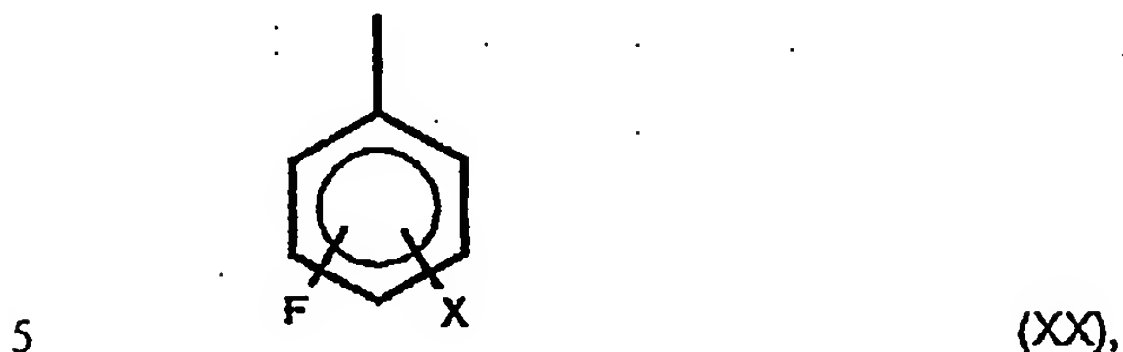
30 (2) bei den monobromierten Verbindungen I mit p = 0 der Phenylrest B<sup>1</sup> mit dem Bromatom substituiert ist.

Für den Fall, dass p = 0, sind die Phenylreste A<sup>1</sup> und B<sup>1</sup> mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung verknüpft.

35

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen I um Biphenyle I, Diphenylether I und Diphenylmethane I.

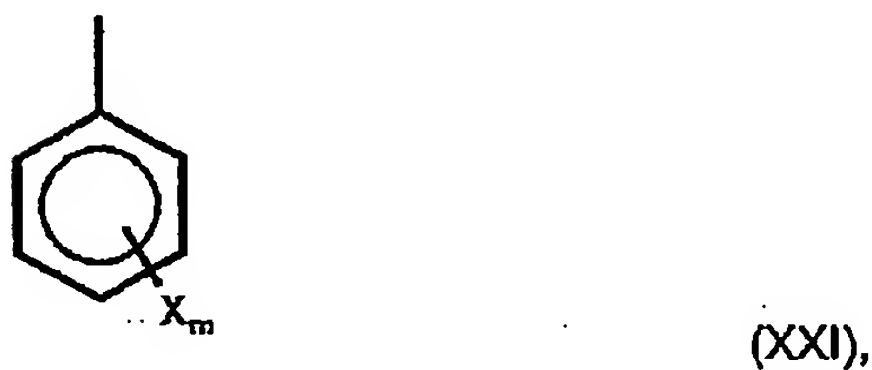
Vorzugsweise weist der Phenylrest A<sup>1</sup> die allgemeine Formel XX auf:



In der allgemeinen Formel XX steht die Variable X für Halogenatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor und Brom. Der Index n = 0 oder ganze Zahl von 1 bis 4.

10

Vorzugsweise weist der Phenylrest B<sup>1</sup> die allgemeine Formel XXI auf:



- 15 In der allgemeinen Formel XXI steht die Variable X für Halogenatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor und Brom. Der Index m = 0 oder ganze Zahl von 1 bis 5.

Bevorzugt wird der Phenylrest A<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus:

20

- 2-, 3- und 4- Fluor-phenyl;
- 2-Fluor-3-halogen-, 2-Fluor-4-halogen-, 2-Fluor-5-halogen- und 2-Fluor-6-halogen-phenyl;
- 3-Fluor-2-halogen-, 3-Fluor-4-halogen-, 3-Fluor-5-halogen- und 3-Fluor-6-halogen-phenyl;
- 25 - 4-Fluor-2-halogen und 4-Fluor-3-halogen-phenyl;
- 2-Fluor-3,4-dihalogen-, 2-Fluor-3,5-dihalogen-, 2-Fluor-3,6-dihalogen-, 2-Fluor-4,5-dihalogen- und 2-Fluor-4,6-dihalogen-phenyl;

- 3-Fluor-2,4-dihalogen-, 3-Fluor-2,5-dihalogen-, 3-Fluor-2,6-dihalogen-, 3-Fluor-4,5-dihalogen-, 3-Fluor-4,6-dihalogen- und 3-Fluor-5,6-dihalogen-phenyl;
- 4-Fluor-2,3-dihalogen-, 4-Fluor-2,5-dihalogen-, 4-Fluor-3,5-dihalogen- und 4-Fluor-2,6-dihalogen-phenyl;
- 5 - 2-Fluor-3,4,5-trihalogen-, 2-Fluor-3,4,6-trihalogen- und 2-Fluor-4,5,6-trihalogen-phenyl; X = Halogenatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod,
- 3-Fluor-2,4,5-trihalogen-, 3-Fluor-2,4,6-trihalogen- und 3-Fluor-4,5,6-trihalogen-phenyl;
- 10 - 4-Fluor-2,3,5-trihalogen- und 4-Fluor-2,5,6-trihalogen-phenyl; sowie
- 2-Fluor-3,4,5,6-tetrahalogen-, 3-Fluor-2,4,5,6-tetrahalogen- und 4-Fluor-2,3,5,6-tetrahalogen-phenyl;

ausgewählt, wobei das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod,  
 15 vorzugsweise Chlor und Brom, ausgewählt.

Insbesondere wird der Phenylrest A<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus:

- 2-, 3- und 4- Fluor-phenyl;
- 20 - 2-Fluor-4-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-4-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-6-brom- und 2-Fluor-6-chlor-5-brom-phenyl;
- 25 - 3-Fluor-4-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-4-brom-, 3-Fluor-5-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-5-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-6-brom-, 3-Fluor-5-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-5-brom- und 3-Fluor-5-chlor-6-brom-phenyl;
- 30 - 4-Fluor-3-chlor-2-brom-, 4-Fluor-2-chlor-3-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5-brom-, 4-Fluor-5-chlor-3-brom- und 4-Fluor-2-chlor-6-brom-phenyl;
- 2-Fluor-4,5-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-5-
- 35



- brom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom- und 2-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom-phenyl;
- 5 - 3-Fluor-4,5-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,6-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom- und 3-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom-phenyl;
- 10 - 4-Fluor-2,3-dichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2-brom-, 4-Fluor-3-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-3-chlor-2,5-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,6-dibrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,6-dibrom-phenyl;
- 15 - 2-Fluor-4,5,6-trichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5,6-trichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4,6-trichlor-5-brom-, 2-Fluor-3,4,5-trichlor-6-brom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5,6-tribrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5,6-tribrom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4,6-tribrom- und 2-Fluor-6-chlor-3,4,5-tribrom-phenyl;
- 20 - 3-Fluor-4,5,6-trichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5,6-trichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4,6-trichlor-5-brom-, 3-Fluor-2,4,5-trichlor-6-brom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5,6-dibrom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-2,6-dichlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4,5-tribrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4,6-tribrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5,6-tribrom- und 3-Fluor-2-chlor-4,5,6-tribrom-phenyl; sowie
- 25 - 4-Fluor-2,3,5-trichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,3,6-trichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2,6-dibrom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5,6-tribrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,5,6-tribrom-phenyl;
- 30

ausgewählt.

Bevorzugt wird der Phenylrest B<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus:

- 35
- Phenyl;
  - 2-, 3- und 4-Halogen-phenyl;

- 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dihalogen-phenyl;
- 2,3,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, und 3,4,5-Trihalogen-phenyl;
- 2,3,4,6- und 2,3,4,5-Tetrahalogen-phenyl; sowie
- Pentahalogen-phenyl;

5

ausgewählt, wobei das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor und Brom, ausgewählt wird.

Insbesondere wird der Phenylrest B<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus:

10

- 2-Chlor-6-brom-, 3-Chlor-2-brom-, 2-Chlor-3-brom-, 2-Chlor-5-brom-, 3-Chlor-6-brom-, 4-Chlor-2-brom- und 2-Chlor-4-brom-phenyl;
- 2,4-Dichlor-6-brom-, 2,6-Dichlor-4-brom-, 4-Chlor-2,6-dibrom-, 2-Chlor-4,6-dibrom-, 2,3-Dichlor-4-brom-, 2,4-Dichlor-3-brom-, 3,4-Dichlor-2-brom-, 4-Chlor-2,3-dibrom-, 3-Chlor-2,4-dibrom-, 2-Chlor-3,4-dibrom-, 3,4-Dichlor-5-brom-, 3,5-Dichlor-4-brom-, 3-Chlor-4,5-dibrom- und 4-Chlor-3,5-dibrom-phenyl;
- 2,4,5-Trichlor-6-brom-, 2,4,6-Trichlor-3-brom-, 2,3,6-Trichlor-4-brom-, 2,3,4-Trichlor-5-brom- und 2,3,4-Trichlor-6-brom-, 2,4-Dichlor-5,6-dibrom-, 2,5-Dichlor-4,6-dibrom-, 3,4-Dichlor-2,6-dibrom-, 2,6-Dichlor-3,4-dibrom-, 2,4-Dichlor-3,6-dibrom-, 2-Chlor-4,5,6-tribrom-, 3-Chlor-4,5,6-tribrom-, 4-Chlor-2,5,6-tribrom-, 4-Chlor-3,5,6-tribrom-, 3-Chlor-2,4,6-tribrom- und 2-Chlor-3,4,6-tribrom-phenyl; sowie
- 2,3,4,5-Tetrachlor-6-brom-, 2,3,4,6-Tetrachlor-5-brom-, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-brom-, 2,2,4-Trichlor-5,6-dibrom-, 2,4,5-Trichlor-3,6-dibrom-, 3,4,5-Trichlor-2,6-dibrom-, 2,3-Dichlor-4,5,6-tribrom-, 2,4-Dichlor-3,5,6-tribrom-, 2,5-Dichlor-3,4,6-tribrom-, 2,6-Dichlor-3,4,5-tribrom-, 2-Chlor-3,4,5,6-tetrabrom-, 3-Chlor-2,4,5,6-tetrabrom- und 4-Chlor-2,3,5,6-tetrabrom-phenyl;

15

20

25

ausgewählt.

30

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Biphenyle I und Diphenylether I keine sonstigen Substituenten. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Diphenylmethane I mindestens einen sonstigen Substituenten, insbesondere eine Methylgruppe.

35

Unter Beachtung der erfindungsgemäßen Maßgaben können alle der vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>1</sup> und B<sup>1</sup> miteinander zu den erfindungsgemäßen

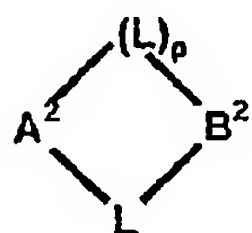
Diphenylethern I, Biphenylen I und Diphenylmethanen I kombiniert werden. Beispiele für solche Kombinationen bzw. erfindungsgemäße Diphenylether I, Diphenylmethane I und Biphenyle I sind

- 5 - 4'-Fluor-2,3',4-tribromdiphenylether,
- 4'-Fluor-2,3',6-tribromdiphenylether,
- 4'-Fluor-2,3',4,6-tetrabromdiphenylether,
- 4'-Fluor-2,3,3',4,5,6-hexabromdiphenylether,
- 3'-Fluor-2,4,4'-trichlorbiphenyl oder
- 10 - 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3'-fluordiphenylmethan.

### 1.3 Die erfindungsgemäßen Verbindungen II

Die erfindungsgemäßen Verbindungen II weisen die allgemeine Formel II auf:

15



(II);

In der allgemeine Formel II haben der Index  $p$  und die Variable  $L$  die vorstehend angegebene Bedeutung.

20

Die Variable  $A^2$  steht für einen zweibindigen, monofluorierten Phenylrest oder einen chlorierten, bromierten und/oder iodierten, zweibindigen, monofluorierten Phenylrest.

Die Variable  $B^2$  steht für einen chlorierten, bromierten und/oder iodierten Phenylrest  
 25 oder einen nicht halogenierten, zweibindigen Phenylrest.

Dabei sind die folgenden Maßgaben zu beachten:

- (1) In den erfindungsgemäßen Verbindungen II ist der Phenylrest  $A^2$  chloriert,  
 30 bromiert und/oder iodiert, wenn der Phenylrest  $B^2$  nicht halogeniert ist.
- (3) Bei den tetrachlorierten erfindungsgemäßen Verbindungen II mit  $p = 1$  und  $L =$   
 Sauerstoffatom sind beide Phenylreste  $A^2$  und  $B^2$  mit mindestens einem  
 Chloratom substituiert und

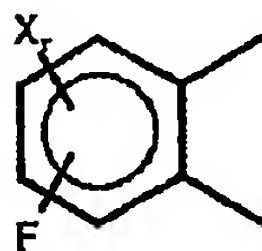
- (4) Die penta-, hexa- und heptahalogениerten erfindungsgemäßen Verbindungen II mit  $p = 1$  und  $L =$  Sauerstoffatom sind mit Brom und/oder Iod oder mit Chlor sowie Brom und/oder Iod substituiert.

5

Für den Fall, dass  $p = 0$ , sind die Phenylreste  $A^2$  und  $B^2$  mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung verknüpft.

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen II um  
10 Dibenzo-p-dioxine II und Dibenzofurane II.

Vorzugsweise weist der Phenylrest  $A^2$  die allgemeine Formel XXII auf:



15

(XXII).

In der allgemeinen Formel XXII steht die Variable  $X$  für Halogenatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor und Brom. Der Index  $r = 0$  oder ganze Zahl von 1 bis 3.

20

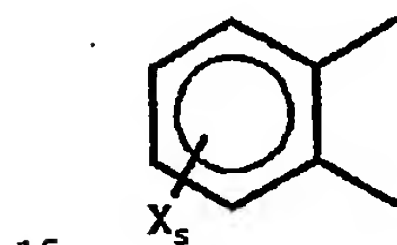
Bevorzugt wird der Phenylrest  $A^2$  aus der Gruppe, bestehend aus

- 3-Fluor-phen-1,2-ylen;
- 3-Fluor-4-chlor- und -4-brom-phen-1,2-ylen;
- 25 - 3-Fluor-4,5-dichlor-, -4,5-dibrom-, -4-chlor-5-brom- und -4-brom-5-chlor-phen-1,2-ylen;
- 3-Fluor-4,5,6-trichlor-, -4,5,6-tribrom-, -4-chlor-5,6-dibrom-, -5-chlor-4,6-dibrom-, -4-brom-5,6-dichlor- und -5-brom-4,6-dichlor-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-phen-1,2-ylen;
- 30 - 4-Fluor-3-chlor- und -3-brom-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-5-chlor- und -5-brom-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-6-chlor- und -6-brom-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-3,5-dichlor-, -3,5-dibrom-, -3-chlor-5-brom- und -3-brom-5-chlor-phen-1,2-ylen;

- 4-Fluor-3,6-dichlor-, -3,6-dibrom-, -3-chlor-6-brom- und -3-brom-6-chlor-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-5,6-dichlor-, -5,6-dibrom-, -5-chlor-6-brom- und -5-brom-6-chlor-phen-1,2-ylen; sowie
- 5 - 4-Fluor-3,5,6-trichlor-, -3,5,6-tribrom-, -3-chlor-5,6-tribrom-, -3-brom-5,6-dichlor-, -5-chlor-3,6-dibrom-, -5-brom-3,6-dichlor-, 6-chlor-3,6-dibrom- und -6-brom-3,6-dichlor-phen-1,2-ylen;

ausgewählt. Insbesondere werden sie aus der Gruppe, bestehend aus 3-Fluor-4,5-dichlor-phen-1,2-ylen, 4-Fluor-3,5-dichlor-phen-1,2-ylen und 3-Fluor-4,5,6-trichlor-phen-1,2-ylen ausgewählt.

Vorzugsweise weist der Phenylrest B<sup>2</sup> die allgemeine Formel XXIII auf:



(XXIII).

In der allgemeinen Formel XXIII steht die Variable X für Halogenatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor und Brom.

20 Der Index s = 0 oder ganze Zahl von 1 bis 4.

Bevorzugt wird der Phenylrest B<sup>2</sup> aus der Gruppe, bestehend aus

- 
- Phen-1,2-ylen;
  - 25 - 3-Chlor- und 3-Brom-phen-1,2-ylen;
  - 4-Chlor- und 4-Brom-phen-1,2-ylen;
  - 3,4-Dichlor-, 3,4-Dibrom-, 3-Chlor-4-brom- und 3-Brom-4-chlor-phen-1,2-ylen;
  - 3,5-Dichlor-, 3,5-Dibrom-, 3-Chlor-5-brom- und 3-Brom-5-chlor-phen-1,2-ylen;
  - 4,5-Dichlor-, 4,5-Dibrom- und 4-Chlor-5-brom-phen-1,2-ylen;
  - 30 - 3,4,5-Trichlor-, 3,4,5-Tribrom-, 3-Chlor-4,5-dibrom-, 3-Brom-4,5-dichlor-, 4-Chlor-3,5-dibrom- und 4-Brom-3,5-dichlor-phen-1,2-ylen;
  - 3,4,6-Trichlor-, 3,4,6-Tribrom-, 3-Chlor-4,6-dibrom-, 4-Chlor-3,6-dibrom- und 4-Brom-3,6-dichlor-phen-1,2-ylen; sowie

- 3,4,5,6-Tetrachlor-, 3,4,5,6-Tetrabrom-, 3-Chlor-4,5,6-tribrom-, 3-Brom-4,5,6-trichlor-, 3,4-Dichlor-5,6-dibrom-, 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-, 4,5-Dichlor-3,6-dibrom- und 4,5-Dibrom-3,6-dichlor-phen-1,2-ylen;

5 ausgewählt. Insbesondere ist der Phenylrest B<sup>2</sup> 4,5-Dichlor-phen-1,2-ylen oder 3,4,5,6-Tetrachlor-phen-1,2-ylen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Dibenzo-p-dioxine II und Dibenzofurane II keine sonstigen Substituenten.

10

Unter Beachtung der erfindungsgemäßen Maßgaben können alle der vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>2</sup> und B<sup>2</sup> miteinander zu den erfindungsgemäßen Dibenzo-p-dioxinen II und Dibenzofuranen II kombiniert werden. Beispiele für solche Kombinationen bzw. erfindungsgemäße Dibenzo-p-dioxine II und Dibenzofurane II sind

15

- 1-Fluor-2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin,
- 2-Fluor-1,4,6,9-tetrachlordibenzo-p-dioxin und
- 4-Fluor-1,3,6,7,8,9-hexachlordibenzofuran.

20 1.4 Die erfindungsgemäßen Verbindungen III

Die erfindungsgemäßen Verbindungen III weisen die allgemeine Formel III auf:

25  $[A^1-I^+-A^1]_q Y^q$  (IIIa) oder  
 $[A^3-I^+-A^3]_q Y^q$  (IIIb),

30 In der allgemeinen Formel IIIa hat die Variable A<sup>1</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung, ausgenommen ein monofluorierter Phenylrest. Die Variable Y steht für ein Säureanion, vorzugsweise Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Der Index q ist eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1 und 2.

Vorzugsweise hat der Phenylrest A<sup>1</sup> in der allgemeinen Formel IIIa die allgemeine Formel XX, wie vorstehend beschrieben, wobei n = eine ganze Zahl von 1 bis 4.

35 Dem gemäß wird der Phenylrest A<sup>1</sup> bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus:

- 2-Fluor-3-halogen-, 2-Fluor-4-halogen-, 2-Fluor-5-halogen- und 2-Fluor-6-halogen-phenyl;
  - 3-Fluor-2-halogen-, 3-Fluor-4-halogen-, 3-Fluor-5-halogen- und 3-Fluor-6-halogen-phenyl;
  - 5 - 4-Fluor-2-halogen und 4-Fluor-3-halogen-phenyl;
  - 2-Fluor-3,4-dihalogen-, 2-Fluor-3,5-dihalogen-, 2-Fluor-3,6-dihalogen-, 2-Fluor-4,5-dihalogen- und 2-Fluor-4,6-dihalogen-phenyl;
  - 3-Fluor-2,4-dihalogen-, 3-Fluor-2,5-dihalogen-, 3-Fluor-2,6-dihalogen-, 3-Fluor-4,5-dihalogen-, 3-Fluor-4,6-dihalogen- und 3-Fluor-5,6-dihalogen-phenyl;
  - 10 - 4-Fluor-2,3-dihalogen-, 4-Fluor-2,5-dihalogen-, 4-Fluor-3,5-dihalogen- und 4-Fluor-2,6-dihalogen-phenyl;
  - 2-Fluor-3,4,5-trihalogen-, 2-Fluor-3,4,6-trihalogen- und 2-Fluor-4,5,6-trihalogen-phenyl;
  - 3-Fluor-2,4,5-trihalogen-, 3-Fluor-2,4,6-trihalogen- und 3-Fluor-4,5,6-trihalogen-phenyl;
  - 15 - 4-Fluor-2,3,5-trihalogen- und 4-Fluor-2,5,6-trihalogen-phenyl; sowie
  - 2-Fluor-3,4,5,6-tetrahalogen-, 3-Fluor-2,4,5,6-tetrahalogen- und 4-Fluor-2,3,5,6-tetrahalogen-phenyl;
- 20 ausgewählt, wobei das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor und Brom, ausgewählt ist.

Insbesondere wird der Phenylrest A<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus:

- 25 - 2-Fluor-4-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-4-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-6-brom- und 2-Fluor-6-chlor-5-brom-phenyl;
- 30 - 3-Fluor-4-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-4-brom-, 3-Fluor-5-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-5-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-6-brom-, 3-Fluor-5-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-5-brom- und 3-Fluor-5-chlor-6-brom-phenyl;
- 35 - 4-Fluor-3-chlor-2-brom-, 4-Fluor-2-chlor-3-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5-brom-, 4-Fluor-5-chlor-3-brom- und 4-Fluor-2-chlor-6-brom-phenyl;

- 5        -        2-Fluor-4,5-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-5-brom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom- und 2-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom-phenyl;
- 10       -        3-Fluor-4,5-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,6-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom- und 3-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom-phenyl;
- 15       -        4-Fluor-2,3-dichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2-brom-, 4-Fluor-3-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-3-chlor-2,5-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,6-dibrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,6-dibrom-phenyl;
- 20       -        2-Fluor-4,5,6-trichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5,6-trichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4,6-trichlor-5-brom-, 2-Fluor-3,4,5-trichlor-6-brom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5,6-tribrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5,6-tribrom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4,6-tribrom- und 2-Fluor-6-chlor-3,4,5-tribrom-phenyl;
- 25       -        3-Fluor-4,5,6-trichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5,6-trichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4,6-trichlor-5-brom-, 3-Fluor-2,4,5-trichlor-6-brom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5,6-dibrom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-2,6-dichlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4,5-tribrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4,6-tribrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5,6-tribrom- und 3-Fluor-2-chlor-4,5,6-tribrom-phenyl; sowie
- 30       -        4-Fluor-2,3,5-trichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,3,6-trichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2,6-dibrom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5,6-tribrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,5,6-tribrom-phenyl;
- 35       -        Fluor-3-chlor-2,5,6-tribrom-phenyl;

ausgewählt.



Alle der vorstehend beschriebenen Phenylreste  $A^1$  können miteinander zu den erfindungsgemäßen Verbindungen IIIa, d. h. den erfindungsgemäßen Diphenyliodoniumsalzen IIIa, kombiniert werden. Erfindungsgemäß ist es aber von  
 5 Vorteil, wenn die erfindungsgemäßen Diphenyliodoniumsalze III symmetrisch sind, d. h., dass die beiden Phenylreste  $A^1$  dieselbe Struktur haben.

Ein Beispiel für eine solche Kombination bzw. ein erfindungsgemäßes Diphenyliodoniumsalz IIIa ist

10

- 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid.

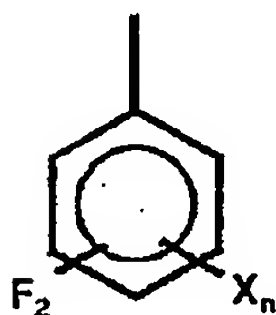
15

In der allgemeinen Formel IIIb haben die Variable Y und der Index q die vorstehend angegebene Bedeutung.

Die Variable  $A^3$  steht für einen einbindigen, difluorierten Phenylrest oder einen einbindigen, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, difluorierten Phenylrest.

20

Vorzugsweise weist der Phenylrest  $A^3$  die allgemeinen Formel XXIV auf:



(XXIV),

25

worin der Index n um die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Beispiele geeigneter, einbindiger, difluorierte Phenylreste  $A^3$  sind

- 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Difluorphenyl.

30

Beispiele geeigneter, einbindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter difluorierte Phenylreste  $A^3$  sind 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Difluorphenylreste, die mit mindestens einem Chloratom, mindestens einem Bromatom und/oder mindestens einem Iodatom, vorzugsweise mindestens einem Chloratom und/oder mindestens

einem Bromatom und insbesondere mindestens einem Chloratom substituiert sind.  
Beispiele geeigneter chlorierter, difluorierter Phenylreste A<sup>3</sup> sind

- 2-, 4- und 6-Chlor-3,5-difluorphenyl,
- 5 - 2,4- und 2,6-Dichlor-3,5-difluorphenyl und
- 2,4,6-Trichlor-3,5-difluorphenyl,

insbesondere 2- und 4-Chlor-3,5-difluorphenyl.

- 10 Alle der vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>3</sup> können miteinander zu den erfindungsgemäßen Verbindungen IIIb, d. h. den erfindungsgemäßen Diphenyliodoniumsalzen IIIb, kombiniert werden. Erfindungsgemäß ist es aber von Vorteil; wenn die erfindungsgemäßen Diphenyliodoniumsalze IIIb symmetrisch sind, d. h., dass die beiden Phenylreste A<sup>3</sup> dieselbe Struktur haben.

15

Ein Beispiel für eine solche Kombination bzw. ein erfindungsgemäßes Diphenyliodoniumsalz IIIb ist

- 4,4'-Dichlor-3,3',5,5'-tetrafluordiphenyliodoniumchlorid.

20

#### 1.5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen IV

Die erfindungsgemäßen Verbindungen IV weisen die allgemeine Formel IV auf:

25  $A^1-(L)_p-A^1$  (IV).

In der allgemeine Formel IV haben der Index und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung, wobei mindestens ein Phenylrest A<sup>1</sup> chloriert, bromiert und/oder iodiert ist.

30

Die Phenylreste A<sup>1</sup> können in beliebiger Weise zu den erfindungsgemäßen Verbindungen IV kombiniert werden. Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen IV um Biphenyle IV, Diphenylether IV und Diphenylmethane IV. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Biphenyle IV und  
35 Diphenylether IV keine sonstigen Substituenten auf. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Diphenylmethane IV mindestens eine, insbesondere eine, Methylgruppe als sonstigen Substituenten auf.

Beispiele besonders vorteilhafter erfindungsgemäßer Verbindungen IV sind

- 2',3,3',4,5,5',6,6'-Octabrom-2,4'-difluor-diphenylether und
- 5 - 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3,3'-difluor-diphenylmethan.

#### 1.6 Die erfindungsgemäßen Verbindungen V

Die erfindungsgemäßen Verbindungen V weisen die allgemeine Formel V auf:

10



In der allgemeine Formel V haben die Variablen und der Index die vorstehend  
angegebene Bedeutung, wobei der einbindige Phenylrest  $A^3$  chloriert, bromiert  
15 und/oder iodiert ist, wenn der einbindige Phenylrest  $B^1$  nicht halogeniert ist.

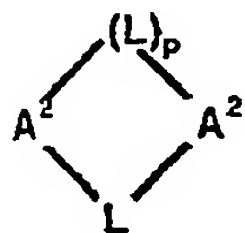
Die Phenylreste  $A^3$  und  $B^1$  können in beliebiger Weise zu den erfindungsgemäßen  
Verbindungen V kombiniert werden. Insbesondere handelt es sich bei den  
erfindungsgemäßen Verbindungen V um Biphenyle V, Diphenylether V und  
20 Diphenylmethane V. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Biphenyle V und  
Diphenylether V keine sonstigen Substituenten auf. Vorzugsweise weisen die  
erfindungsgemäßen Diphenylmethane V mindestens eine, insbesondere eine,  
Methylgruppe als sonstigen Substituenten auf.

25 Beispiele besonders vorteilhafter erfindungsgemäßer Verbindungen V sind

- 2',4',4-Trichlor-3,5-difluorbiphenyl und
- 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3,3'-difluor-diphenylmethan.

#### 30 1.7 Die erfindungsgemäßen Verbindungen VI

Die erfindungsgemäßen Verbindungen VI weisen die allgemeine Formel VI auf:



(VI).

In der allgemeine Formel VI haben die die Variablen und der Index die vorstehend angegebene Bedeutung, wobei mindestens Phenylrest A<sup>2</sup> chloriert, bromiert und/oder  
5 iodiert ist.

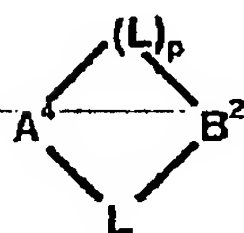
Die Phenylreste A<sup>2</sup> können in beliebiger Weise zu den erfindungsgemäßen Verbindungen VI kombiniert werden. Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen VI um Dibenzofurane VI und Dibenzo-p-dioxine VI.  
10 Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Dibenzofurane VI und Dibenzo-p-dioxine VI keine sonstigen Substituenten auf.

Beispiele besonders vorteilhafter erfindungsgemäßer Verbindungen VI sind

- 15 - 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluordibenzofuran und
- 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluor-dibenzo-p-dioxin.

#### 1.8 Die erfindungsgemäßen Verbindungen VII

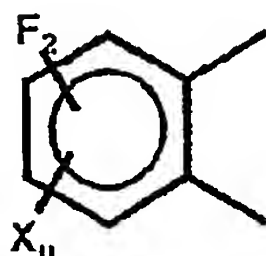
20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen VII weisen die allgemeine Formel VII auf:



(VII).

25 In der allgemeine Formel VII haben die Variablen L und B<sup>2</sup> sowie der Index p die vorstehend angegebene Bedeutung, wobei der zweibindige Phenylrest A<sup>4</sup> chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der zweibindige Phenylrest B<sup>2</sup> nicht halogeniert ist.

In der allgemeine Formel IV steht die Variable A<sup>4</sup> für eine zweibindigen, difluorierten  
30 Phenylrest oder einen zweibindigen, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, difluorierten Phenylrest. Vorzugsweise weist der zweibindige Phenylrest A<sup>4</sup> die allgemeine Formel XXV auf:



(XXV),

worin die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung, insbesondere Chloratom  
 5 und/oder Bromatom, und der Index u = 0, 1 oder 2.

Beispiele geeigneter zweibindiger, difluorierter Phenylreste A<sup>4</sup> sind

- 3,4-, 3,5-, 3,6- und 4,5-Difluor-phen-1,2-ylene.

10

Beispiele geeigneter, zweibindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, difluorierter Phenylreste A<sup>4</sup> sind 3,4-, 3,5-, 3,6- und 4,5-Difluor-phen-1,2-ylene, die mit mindestens einem Chloratom, mindestens einem Bromatom und/oder mindestens einem Iodatom, vorzugsweise mindestens einem Chloratom und/oder mindestens  
 15 einem Bromatom und insbesondere mindestens einem Chloratom substituiert sind. Beispiele gut geeigneter chlorierter, difluorierter Phenylreste A<sup>4</sup> sind

- 4-Chlor- und 2-Chlor-3,5-difluor-phen-1,2-ylene und 2,4-Dichlor-3,5-difluor-phen-1,2-ylene.

20

Die Phenylreste A<sup>4</sup> und B<sup>2</sup> können in beliebiger Weise zu den erfindungsgemäßen Verbindungen VII kombiniert werden. Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen VII um Dibenzofurane und Dibenzo-p-dioxine VII. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Dibenzofurane und Dibenzo-p-dioxine  
 25 VII keine sonstigen Substituenten auf.

2. Die erfindungsgemäßen Verfahren 1 bis 3

2.1 Vorbemerkung

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I bis VII können mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren der niedermolekularen organischen Chemie hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die erfindungsgemäßen Verbindungen I, IV und V mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 1, die erfindungsgemäßen Verbindungen

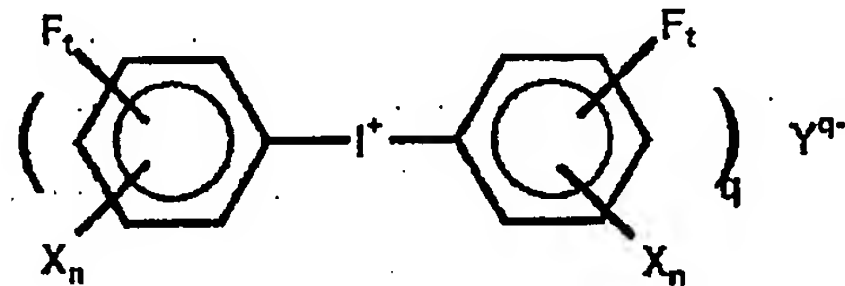
I, II und IV bis VII mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 und die erfindungsgemäßen Verbindungen III mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 3 herzustellen.

## 5 2.2 Das erfindungsgemäße Verfahren 1

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen I, IV und V insbesondere von erfindungsgemäßen Diphenylethern I, IV und V erfolgt vorzugsweise mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 1.

10

In einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 wird ein symmetrisches, difluoriertes oder tetrafluoriertes Iodoniumsalz der allgemeinen Formel VIII:



15

(VIII),

worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

t 1 oder 2,

20

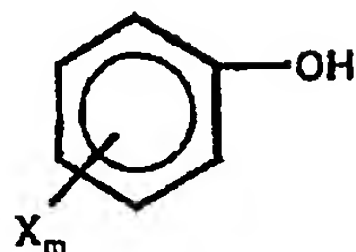
n 0 oder ganze Zahl von 1 bis 4, wobei  $n = \max. 3$ , wenn  $t = 2$ ,

q ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2,

25 X Chlor, Brom und/oder Iod, insbesondere Chlor und/oder Brom und

Y Säureanion, insbesondere Chlorid oder Sulfat;

mit einem chlorierten, bromierten und/oder iodierten, insbesondere einem chlorierten  
30 und/oder bromierten, Phenol der allgemeinen Formel IX



(IX),

5 worin der Index  $m = 0$  oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 und die Variable  $X$  die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

umgesetzt.

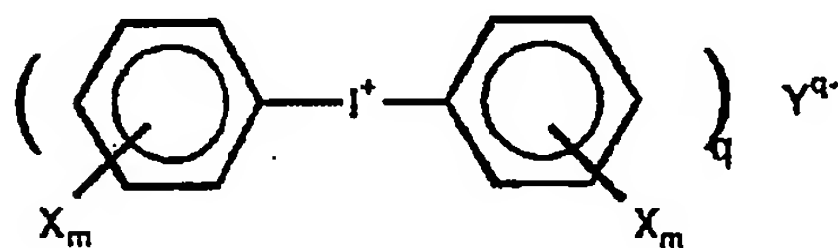
10 Dabei steht der Index  $m$  obligatorisch für eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn der Index  $n$  für 0 steht.

Beispiele geeigneter, symmetrischer, difluorierter Diphenyliodoniumsalze der allgemeinen Formel VIII sind die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Diphenyliodoniumsalze der allgemeinen Formel III sowie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-  
15 Difluordiphenyliodoniumsalze.

Beispiele geeigneter, symmetrischer, tetrafluorierter Diphenyliodoniumsalze der allgemeinen Formel VIII sind 3,3',4,4'-Tetrafluordiphenyliodoniumchlorid und 3,3',5,5'-  
20 Tetrafluordiphenyliodoniumchlorid.

Beispiele geeigneter chlorierter, bromierter und/oder iodierter, insbesondere chlorierter und/oder bromierter, Phenole der allgemeinen Formel IX sind Phenole, die einen der vorstehend beschriebenen Phenylreste  $B^1$  der allgemeinen Formel XXI aufweisen.

25 In der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 wird ein symmetrisches, nicht fluoriertes Diphenyliodoniumsalz der allgemeinen Formel X:



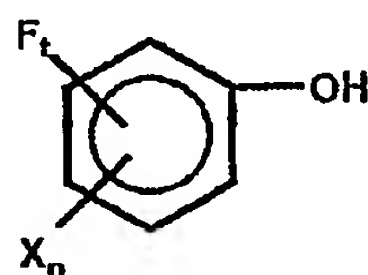
(X),

30

worin die Variablen X und Y und die Indizes m und q die vorstehend angegebene Bedeutung haben;

mit einem monofluorierten oder difluorierten Phenol der allgemeinen Formel XI:

5



(XI),

- 10 worin die Indizes t und n, wobei  $n = \max. 3$ , wenn  $t = 2$ , und die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung haben;

umgesetzt.

- 15 Dabei steht der Index m obligatorisch für eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn der Index n für 0 steht. Oder aber es steht der Index n obligatorisch für eine ganze Zahl von 1 bis 4 bzw. 1 bis 3, wenn der Index m für 0 steht.

Beispiele geeigneter Diphenyliodoniumsalze der allgemeinen Formel X, wie 4,4'-

- 20 Dichlor-, 4,4'-Dibrom- und 4,4'-Diiod-diphenyliodoniumsalze und polybromierte Diphenyliodoniumsalze, werden

- 25 in dem Artikel von E. Marshall Beringer, Robert A. Falk, Marilyn Kamiol, Irving Lillien, Giulio Masullo, Marvin Mausner und Erwin Sommer, »Diarylodonium Salts. IX. The Synthesis of Substituted Diphenyl Iodonium Salts«, Journal of the American Chemical Society, Band 81, Seiten 342 bis 351, 1959, oder

- in dem Artikel von Göran Marsh, Jiwei Hu, Eva Jakobsson, Sara Rahm, and Ake Bergman, »Synthesis and Characterization of 32 Polybrominated Diphenyl Ethers«, Environmental Science and Technology, Band 33, Seiten 3033 bis 3037, 1999,
- 30

beschrieben.



Vorzugsweise enthält das Phenol der allgemeinen Formel XI einen Phenylrest A<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XX.

Bevorzugt wird die erste Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 eingesetzt.

5. Ganz besonders bevorzugt werden dabei die erfindungsgemäßen Diphenyliodoniumsalze III der allgemeinen Formel IIIa verwendet. Insbesondere wird 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid eingesetzt.

- 10 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Gegenwart einer starken organischen oder anorganischen, insbesondere einer anorganischen, Base durchgeführt. Besonders bevorzugt wird NaOH verwendet.

### 2.3 Das erfindungsgemäße Verfahren 2

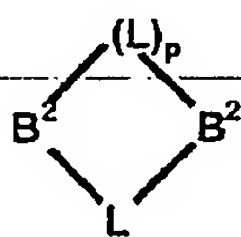
- 15 Die Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen I, II und IV bis VII erfolgt vorzugsweise mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 2.

#### 2.3.1. Erfindungsgemäße Verfahren 2 - erste Variante

- 20 Bei der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 wird eine chlorierte, bromierte und/oder iodierte, aromatische Verbindung mit zwei Benzolringen ihrer Grundstruktur der allgemeinen Formel XII oder XIII:

B<sup>1</sup>-(L)<sub>p</sub>-B<sup>1</sup> (XII) oder

25



(XIII);

- monofluoriert oder difluoriert. Dies kann durch direkte Fluorierung mit elementarem Fluor oder mit Fluorierungsmitteln wie Xenondifluorid geschehen. Es kann aber auch  
 30 die Schiemannreaktion angewandt werden, bei der die Fluorierung durch die Zersetzung der entsprechenden Diazonium-Tetrafluoroborat-Salze erfolgt.

In der allgemeinen Formel XII oder XIII haben die Variablen B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup> und L und der Index p die vorstehend angegebene Bedeutung, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Phenylreste B<sup>1</sup> oder B<sup>2</sup> chloriert, bromiert und/oder iodiert ist.

- 5 Beispiele geeigneter aromatischer Verbindungen XII sind halogenierte Biphenyle XII, Diphenylether XII und Diphenylmethane XII. Beispiele geeigneter aromatischer Verbindungen XIII sind Dibenzo-p-dioxine XIII und Dibenzofurane XIII. Diese Verbindungen XII und XIII sind an sich bekannt und werden beispielsweise in
- 10 - Römpf Online 2003, »Polychlorierte Biphenyle«, »PCB-Abbau«, »Polybromierte Biphenyle«, »Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung«, »Flammschutzmittel« und »Dioxine«;
- Mitchell D. Erickson, »Introduction: PCB Properties, Uses, Occurrence, and Regulatory History«, in Robertson and Hanson (Editors), PCB, The University Press of Kentucky, Seiten xi bis xxviii, 2001;
- 15 - George M. Frame, »The Current State-of-the-Art of Comprehensive, Quantitative, Congener-Specific PCB Analysis, and What We Now Know about the Distributions of Individual Congeners in Commercial Aroclor Mixtures«, in
- 20 - Robertson and Hanson (Editors), PCB, The University Press of Kentucky, Seiten 3 bis 9, 2001;
- Hans-Joachim Lehmler, Carolyn P. Brock, Brian Patrick, Larry D. Robertson, »Synthesis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Their Metabolites Using the Suzuki-Coupling«, in Robertson and Hanson (Editors), PCB, The University Press of Kentucky, Seiten 57 bis 60, 2001;
- 25
- Göran Marsh, Jiwei Hu, Eva Jakobsson, Sara Rahm, and Ake Bergman, »Synthesis and Characterization of 32 Polybrominated Diphenyl Ethers«, Environmental Science and Technology, Band 33, Seiten 3033 bis 3037, 1999;
- 30
- Anders Garå, Kurt Andersson, Carl-Axel Nilsson und Ake Norström, »Synthesis of halogenated diphenyl ethers and dibenzofurans – A discussion of specific isomers available«, Chemosphere; und
- 35
- Michael Herrmann, Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin, Bundesrepublik Deutschland, »UGILEC«, August 2002);

beschrieben.

Beispiele geeigneter Verbindungen XIII sind

5

- 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzofuran,
- 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzo-p-dioxin und
- 4-Methyl-2,2',5,6-Tetrachlor-diphenylmethan.

### 10 2.3.2 Erfindungsgemäßes Verfahren 2 - zweite Variante

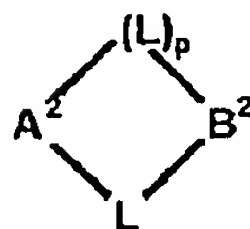
Bei der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 wird eine monofluorierte oder difluorierte, aromatische Verbindung mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur der allgemeinen Formel XIV bis XIX:

15

$A^1-(L)_p-B^1$  (XIV),

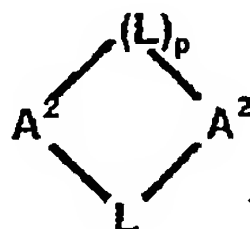
$A^1-(L)_p-A^1$  (XV),

20  $A^3-(L)_p-B^1$  (XVI),

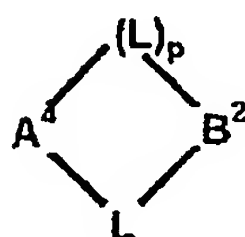


(XVII),

25



(XVIII) oder



(XIX);

worin die Indizes und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die Phenylreste A<sup>1</sup> bis A<sup>4</sup> und B<sup>1</sup> und B<sup>2</sup> nicht chloriert, bromiert  
 5 oder iodiert sind;

in an sich bekannter Weise chloriert, bromiert und/oder iodiert, insbesondere chloriert und/oder bromiert.

10 Beispiele geeigneter Verbindungen XIV bis XIX sind

- 4-Fluorbiphenyl (XIV),
- 2,4'-Difluordiphenylether (XV),
- 3,5-Difluordiphenylmethan (XVI),
- 15 - 3-Fluordibenzofuran (XVII),
- 3,7-Difluordibenzo-p-dioxin (XVIII) und
- 1,3-Difluordibenzofuran (XIX),

insbesondere 2,4'-Difluordiphenylether (XV).

20

### 2.3.3 Erfindungsgemäßes Verfahren 2 - dritte Variante

Die dritte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 wird vorzugsweise für die Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen I, IV oder V, insbesondere von  
 25 Biphenylen I, IV oder V und Diphenylmethanen I, IV oder V, verwendet.

Dabei wird ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes Benzolderivat mit einem bromierten und/oder iodierten, monofluorierten oder difluorierten Benzol oder Alkylbenzol oder einem bromierten und/oder iodierten, chlorierten, monofluorierten  
 30 oder difluorierten Benzol oder Alkylbenzol umgesetzt.

Beispiele geeigneter Benzolderivate für die dritte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 sind chlorierte, bromierte und/oder iodierte Benzolborsäuren, die unter den Bedingungen der Suzuki-Kopplung mit den bromierten und/oder iodierten,

monofluorierten oder difluorierten Benzolen oder den bromierten und/oder iodierten, chlorierten, monofluorierten oder difluorierten Benzolen umgesetzt werden können (vgl. Hans-Joachim Lehmler, Carolyn P. Brock, Brian Patrick, Larry D. Robertson, »Synthesis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Their Metabolites Using the Suzuki-Coupling«, in Robertson and Hanson (Editors), PCB, The University Press of Kentucky, Seiten 57 bis 60, 2001).

Vorzugsweise wird die chlorierte, bromierte und/oder iodierte Benzolborsäure aus der Gruppe, bestehend aus

10

- 2-, 3- und 4-Halogen-benzolborsäure;
- 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dihalogen-benzolborsäure;
- 2,3,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, und 3,4,5-Trihalogen-benzolborsäure;
- 2,3,4,6- und 2,3,4,5-Tetrahalogen-benzolborsäure; sowie
- 15 - Pentahalogen-benzolborsäure;

ausgewählt, wobei das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, ausgewählt wird.

20 Bevorzugt wird das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor und Brom, ausgewählt.

Besonders bevorzugt wird die chlorierte und/oder bromierte Benzolborsäure aus der Gruppe, bestehend aus

25

- 2-, 3- und 4-Chlor-benzolborsäure;
- 2-, 3- und 4-Brom-benzolborsäure;
- 2-Chlor-6-brom-, 3-Chlor-2-brom-, 2-Chlor-3-brom-, 2-Chlor-5-brom-, 3-Chlor-6-brom-, 4-Chlor-2-brom- und 2-Chlor-4-brom-benzolborsäure;
- 30 - 2,4-Dichlor-6-brom-, 2,6-Dichlor-4-brom-, 4-Chlor-2,6-dibrom-, 2-Chlor-4,6-dibrom-, 2,3-Dichlor-4-brom-, 2,4-Dichlor-3-brom-, 3,4-Dichlor-2-brom-, 4-Chlor-2,3-dibrom-, 3-Chlor-2,4-dibrom-, 2-Chlor-3,4-dibrom-, 3,4-Dichlor-5-brom-, 3,5-Dichlor-4-brom-, 3-Chlor-4,5-dibrom- und 4-Chlor-3,5-dibrom-benzolborsäure;
- 2,4,5-Trichlor-6-brom-, 2,4,6-Trichlor-3-brom-, 2,3,6-Trichlor-4-brom-, 2,3,4-Trichlor-5-brom- und 2,3,4-Trichlor-6-brom-, 2,4-Dichlor-5,6-dibrom-, 2,5-Dichlor-4,6-dibrom-, 3,4-Dichlor-2,6-dibrom-, 2,6-Dichlor-3,4-dibrom-, 2,4-Dichlor-3,6-dibrom-, 2-Chlor-4,5,6-tribrom-, 3-Chlor-4,5,6-tribrom-, 4-Chlor-
- 35

- 2,5,6-tribrom-, 4-Chlor-3,5,6-tribrom-, 3-Chlor-2,4,6-tribrom- und 2-Chlor-3,4,6-tribrom-benzolborsäure;
- 2,3,4,5-Tetrachlor-6-brom-, 2,3,4,6-Tetrachlor-5-brom-, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-brom-, 2,2,4-Trichlor-5,6-dibrom-, 2,4,5-Trichlor-3,6-dibrom-, 3,4,5-Trichlor-2,6-dibrom-, 2,3-Dichlor-4,5,6-tribrom-, 2,4-Dichlor-3,5,6-tribrom-, 2,5-Dichlor-3,4,6-tribrom-, 2,6-Dichlor-3,4,5-tribrom-, 2-Chlor-3,4,5,6-tetrabrom-, 3-Chlor-2,4,5,6-tetrabrom- und 4-Chlor-2,3,5,6-tetrabrom-benzolborsäure; sowie
  - Pentachlor- und Pentabrom-benzolborsäure;

10 ausgewählt.

Beispiele geeigneter Alkylbenzole als Grundkörper der monofluorierten oder difluorierten Alkylbenzole sind Toluol, Xylol und Kresol.

15 Vorzugsweise wird

- das bromierte und/oder iodierte, monofluorierte oder difluorierte Benzol aus der Gruppe, bestehend aus 1,2-, 1,4- und 1,3-Dihalogen-, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trihalogen-, 1,2,3,4-, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrahalogen-, Pentahalogen und
- 20 Hexahalogen-benzol, worin ein oder zwei Fluor und mindestens ein Halogen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Brom und Iod, vorhanden ist, ausgewählt.

Vorzugsweise wird

25

- das bromierte und/oder iodierte, chlorierte, monofluorierte oder difluorierte Benzol aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trihalogen-, 1,2,3,4-, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrahalogen-, Pentahalogen- und Hexahalogen-
- 30 benzol, worin ein oder zwei Fluor, mindestens ein Chlor und mindestens ein Halogen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Brom und Iod, vorhanden ist, ausgewählt.

Bevorzugt wird das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor und Brom, ausgewählt.

35

Ein Beispiel für ein geeignetes chloriertes und bromiertes, difluoriertes Benzol ist 1,3-Difluor-2-chlor-5-brom-benzol.

Vorzugsweise wird das bromierte und/oder iodierte, monofluorierte Alkylbenzol, das gegebenenfalls noch chloriert sein kann, aus der Gruppe, bestehend aus

- 5 - 2-Fluor- und 3-Fluor-4-brommethyl-toluol und 2-Fluor- und 3-Fluor-4-iodmethyl-toluol;

**ausgewählt.**

- 10    Generell wird bei der dritten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 die  
Auswahl der Reaktionspartner so getroffen, dass

- 15 - die resultierenden erfindungsgemäßen Biphenyle I und Diphenylmethane I die vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XX und die vorstehend beschriebenen Phenylreste B<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XXI,

- die resultierenden erfindungsgemäßen Biphenyle IV und Diphenylmethane IV
- die vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XX oder

- 20 - die resultierenden erfindungsgemäßen Biphenyle V und Diphenylmethane V die vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>3</sup> und die vorstehend beschriebenen Phenylreste B<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XXI

25 enthalten. Der Fachmann kann daher die Auswahl der geeigneten Reaktionspartner in einfacher Weise anhand der Zielverbindungen einerseits und anhand der für die jeweiligen Kopplungsreaktionen benötigten reaktiven funktionellen Gruppen andererseits treffen.

Es können aber auch noch andere Kopplungsreaktionen wie Negishi-Kopplung, die  
30 "Stille Reaktion" oder die Kumada-Kopplung angewandt werden. Vorzugsweise wird  
die Suzuki-Kopplung eingesetzt.

#### 2.3.4 Erfindungsgemäßes Verfahren 2 - vierte Variante

- 35 Auch die vierte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 wird vorzugsweise für die Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen I, IV und V verwendet. Dabei wird ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes, monofluoriertes oder difluoriertes

Benzolderivat mit einem bromierten und/oder iodierten Benzol oder Alkylbenzol oder einem bromierten und/oder iodierten, chlorierten Benzol oder Alkylbenzol umgesetzt.

Beispiele geeigneter monofluorierter oder difluorierter Benzolderivate für die vierte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 sind ggf. chlorierte, bromierte und/oder ioderte, monofluorierte oder difluorierte Benzolborsäuren, die unter den Bedingungen der Suzuki-Kopplung mit den bromierten und/oder iodierten Benzolen oder Alkylbenzolen oder den bromierten und/oder iodierten, chlorierten Benzolen oder Alkylbenzolen umgesetzt werden können.

Vorzugsweise ist das chlorierte, bromierte und/oder ioderte, monofluorierte Benzolderivat eine monofluorierte Benzolborsäure oder eine chlorierte, bromierte und/oder ioderte, monofluorierte Benzolborsäure.

Bevorzugt wird die monofluorierte Benzolborsäure aus der Gruppe, bestehend aus

- 2-, 3- und 4-Fluor-benzolborsäure;

ausgewählt

Bevorzugt wird die chlorierte, bromierte und/oder ioderte, monofluorierte Benzolborsäure aus der Gruppe, bestehend aus

- 2-Fluor-3-halogen-, 2-Fluor-4-halogen-, 2-Fluor-5-halogen- und 2-Fluor-6-halogen-benzolborsäure;
- 3-Fluor-2-halogen-, 3-Fluor-4-halogen-, 3-Fluor-5-halogen- und 3-Fluor-6-halogen-benzolborsäure;
- 4-Fluor-2-halogen und 4-Fluor-3-halogen-benzolborsäure;
- 2-Fluor-3,4-dihalogen-, 2-Fluor-3,5-dihalogen-, 2-Fluor-3,6-dihalogen-, 2-Fluor-4,5-dihalogen- und 2-Fluor-4,6-dihalogen-benzolborsäure;
- 3-Fluor-2,4-dihalogen-, 3-Fluor-2,5-dihalogen-, 3-Fluor-2,6-dihalogen-, 3-Fluor-4,5-dihalogen-, 3-Fluor-4,6-dihalogen- und 3-Fluor-5,6-dihalogen-benzolborsäure;
- 4-Fluor-2,3-dihalogen-, 4-Fluor-2,5-dihalogen-, 4-Fluor-3,5-dihalogen- und 4-Fluor-2,6-dihalogen-benzolborsäure;
- 2-Fluor-3,4,5-trihalogen-, 2-Fluor-3,4,6-trihalogen- und 2-Fluor-4,5,6-trihalogen-benzolborsäure;



- 3-Fluor-2,4,5-trihalogen-, 3-Fluor-2,4,6-trihalogen- und 3-Fluor-4,5,6-trihalogen-benzolborsäure;
- 4-Fluor-2,3,5-trihalogen- und 4-Fluor-2,5,6-trihalogenbenzolborsäure; sowie
- 2-Fluor-3,4,5,6-tetrahalogen-, 3-Fluor-2,4,5,6-tetrahalogen- und 4-Fluor-2,3,5,6-tetrahalogen-benzolborsäure;

ausgewählt, worin das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, ausgewählt ist.

- 10 Besonders bevorzugt wird das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Chlor und Brom, ausgewählt.

Ganz besonders bevorzugt wird die chlorierte und/oder bromierte, monofluorierte Benzolborsäure aus der Gruppe, bestehend aus

- 15
- 2-Fluor-3-chlor-, 2-Fluor-4-chlor-, 2-Fluor-5-chlor- und 2-Fluor-6-chlor-benzolborsäure;
  - 3-Fluor-2-chlor-, 3-Fluor-4-chlor-, 3-Fluor-5-chlor- und 3-Fluor-6-chlor-benzolborsäure;
- 20
- 4-Fluor-2-chlor und 4-Fluor-3-chlorbenzolborsäure;
  - 2-Fluor-3-brom-, 2-Fluor-4-brom-, 2-Fluor-5-brom- und 2-Fluor-6-brom-benzolborsäure;
  - 3-Fluor-2-brom-, 3-Fluor-4-brom-, 3-Fluor-5-brom- und 3-Fluor-6-brom-benzolborsäure;
- 25
- 4-Fluor-2-brom und 4-Fluor-3-brom-benzolborsäure;
  - 2-Fluor-4-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-4-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-6-brom- und 2-Fluor-6-chlor-5-brom-benzolborsäure;
- 30
- 3-Fluor-4-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-4-brom-, 3-Fluor-5-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-5-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-6-brom-, 3-Fluor-5-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-5-brom- und 3-Fluor-5-chlor-6-brom-benzolborsäure;
- 35
- 4-Fluor-3-chlor-2-brom-, 4-Fluor-2-chlor-3-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5-brom-, 4-Fluor-5-chlor-3-brom- und 4-Fluor-2-chlor-6-brom-benzolborsäure;

- 5        -        2-Fluor-4,5-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-5-brom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom- und 2-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom-benzolborsäure;
- 10       -        3-Fluor-4,5-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,6-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom- und 3-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom-benzolborsäure;
- 15       -        4-Fluor-2,3-dichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2-brom-, 4-Fluor-3-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-3-chlor-2,5-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,6-dibrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,6-dibrom-benzolborsäure;
- 20       -        2-Fluor-4,5,6-trichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5,6-trichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4,6-trichlor-5-brom-, 2-Fluor-3,4,5-trichlor-6-brom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5,6-tribrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5,6-tribrom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4,6-tribrom- und 2-Fluor-6-chlor-3,4,5-tribrom-benzolborsäure;
- 25       -        3-Fluor-4,5,6-trichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5,6-trichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4,6-trichlor-5-brom-, 3-Fluor-2,4,5-trichlor-6-brom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5,6-dibrom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-2,6-dichlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4,5-tribrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4,6-tribrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5,6-tribrom- und 3-Fluor-2-chlor-4,5,6-tribrom-benzolborsäure; sowie
- 30       -        4-Fluor-2,3,5-trichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,3,6-trichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2,6-dibrom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5,6-tribrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,5,6-tribrom-benzolborsäure;
- 35       -        4-Fluor-2,3,5-trichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,3,6-trichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2,6-dibrom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5,6-tribrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,5,6-tribrom-benzolborsäure;

ausgewählt.

Vorzugsweise wird

- das bromierte und/oder iodierte Benzol aus der Gruppe, bestehend aus  
5 Monohalogen-, 1,2-, 1,4- und 1,3-Dihalogen-, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-  
Trihalogen-, 1,2,3,4-, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrahalogen-, Pentahalogen und  
Hexahalogen-benzol, worin das Halogen aus der Gruppe, bestehend aus Brom  
und Iod, ausgewählt wird; und
- 10 - das bromierte und/oder iodierte, chlorierte Benzol aus der Gruppe, bestehend  
aus 1,3-Dihalogen-, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trihalogen-, 1,2,3,4-, 1,2,3,5- und  
1,2,4,5-Tetrahalogen-, Pentahalogen- und Hexahalogen-benzol, worin  
mindestens ein Chlor und mindestens ein Halogen, ausgewählt aus der  
Gruppe, bestehend aus Brom und Iod, vorhanden ist;
- 15 ausgewählt.

Vorzugsweise wird das bromierte und/oder iodierte, chlorierte Alkylbenzol aus der  
Gruppe, bestehend aus

- 20 - 2-Chlor-, 3-Chlor-, 2,6-Dichlor-, 2,5-Dichlor-, 3,5-Dichlor-, 2,3,5-Trichlor-, 2,3,6-  
Trichlor-4-brommolethyl-toluol und -4-iodmethyl-toluol;
- ausgewählt.

25 Generell wird bei der vierten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 die  
Auswahl der Reaktionspartner so getroffen, dass

- die resultierenden erfindungsgemäßen Biphenyle I und Diphenylmethane I die  
30 vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XX und die  
vorstehend beschriebenen Phenylreste B<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XXI und
- die resultierenden erfindungsgemäßen Biphenyle IV und Diphenylmethane IV  
die vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XX oder

35

- die resultierenden erfindungsgemäßen Biphenyle V und Diphenylmethane V die vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>3</sup> und die vorstehend beschriebenen Phenylreste B<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XXI

5 enthalten. Der Fachmann kann daher die Auswahl der geeigneten Reaktionspartner in einfacher Weise anhand der Zielverbindungen einerseits und anhand der für die jeweiligen Kopplungsreaktionen benötigten reaktiven funktionellen Gruppen andererseits treffen.

10 Es können aber auch noch andere Kopplungsreaktionen wie Negeshi-Kopplung, die "Stille Reaktion" oder die Kumada-Kopplung angewandt werden. Vorzugsweise wird die Suzuki-Kopplung eingesetzt.

#### 2.4 Das erfindungsgemäße Verfahren 3

15

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen III mit der Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 3.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 3 wird ein chloriertes, bromiertes und/oder  
20 iodiertes, insbesondere chloriertes und/oder bromiertes, monofluoriertes oder difluoriertes Benzol mit Iodylsulfat umgesetzt.

Geeignete chlorierte, bromierte und/oder iodierte, insbesondere chlorierte und/oder bromierte, monofluorierte Benzole sind solche, die die vorstehend beschriebenen  
25 Phenylreste A<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XX liefern. Naturgemäß kann dies nur der Fall sein, wenn die chlorierten, bromierten und/oder iodierten, insbesondere chlorierten und/oder bromierten, monofluorierten Benzole noch mindestens ein Wasserstoffatom aufweisen. Der Fachmann kann daher die geeigneten chlorierten, bromierten und/oder  
30 iodierten, insbesondere chlorierten und/oder bromierten, monofluorierten Benzole anhand der Zielverbindungen leicht auswählen.

Geeignete chlorierte, bromierte und/oder iodierte, insbesondere chlorierte und/oder bromierte, difluorierte Benzole sind solche, die die vorstehend beschriebenen  
35 Phenylreste A<sup>1</sup> der allgemeinen Formel XX liefern. Naturgemäß kann dies nur der Fall sein, wenn die chlorierten, bromierten und/oder iodierten, insbesondere chlorierten und/oder bromierten, monofluorierten Benzole noch mindestens ein Wasserstoffatom aufweisen. Der Fachmann kann daher die geeigneten chlorierten, bromierten und/oder

iodierten, insbesondere chlorierten und/oder bromierten, monofluorierten Benzole anhand der Zielverbindungen leicht auswählen.

Geeignete chlorierte, bromierte und/oder iodierte, insbesondere chlorierte und/oder bromierte, difluorierte Benzole sind solche, die die vorstehend beschriebenen Phenylreste A<sup>3</sup> liefern. Naturgemäß kann dies nur der Fall sein, wenn die chlorierten, bromierten und/oder iodierten, insbesondere chlorierten und/oder bromierten, difluorierten Benzole noch mindestens ein Wasserstoffatom aufweisen. Der Fachmann kann daher die geeigneten chlorierten, bromierten und/oder iodierten, insbesondere chlorierten und/oder bromierten, difluorierten Benzole anhand der Zielverbindungen leicht auswählen.

Vorzugsweise wird das das chlorierte, bromierte und/oder iodierte, monofluorierte oder difluorierte Benzol aus der Gruppe, bestehend aus 1,2-, 1,4- und 1,3-Dihalogen-, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trihalogen-, 1,2,3,4-, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrahalogen- und Pentahalogen-benzol, worin ein oder zwei Fluor und mindestens ein Halogen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, vorhanden ist, ausgewählt.

Methodisch gesehen weist das erfindungsgemäße Verfahren 3 keine Besonderheiten auf kann beispielsweise analog zu den in den Artikeln

- von F. Marshall Beringer, Robert A. Falk, Marilyn Kamiol, Irving Lillien, Giulio Masullo, Marvin Mausner und Erwin Sommer, »Diaryliodonium Salts. IX. The Synthesis of Substituted Diphenyl Iodonium Salts«, in Journal of the American Chemical Society, Band 81, Seiten 342 bis 351, 1959, oder

- von Göran Marsh, Jiwei Hu, Eva Jakobsson, Sara Rahm, and Ake Bergman, »Synthesis and Characterization of 32 Polybrominated Diphenyl Ethers«, in Environmental Science and Technology, Band 33, Seiten 3033 bis 3037, 1999,

beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Es ist ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahren 1 bis 3, dass durch sie eine außerordentlich große Anzahl von neuen gemischt halogenierten Verbindungen zugänglich wird, d. h. die erfindungsgemäßen Verbindungen I bis VII. Von diesen weisen insbesondere die erfindungsgemäßen Verbindungen I, II und IV bis

- VII den besonderen Vorteil auf, dass sie sich hervorragend in der Analytik organischer Verbindungen, bevorzugt halogener organischer Verbindungen, besonders bevorzugt halogener aromatischer Verbindungen, insbesondere chlorierter, bromierter und/oder iodierter Diphenylether, Biphenyle, Diphenylmethane, Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, insbesondere in der Umweltanalytik, der Toxikologie, der Biochemie und der Medizin, Insbesondere
- als interne Standards und Surrogatsstandards, die gemeinsam mit ihren Stammverbindungen, d. h. den nicht fluorierten, kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten Diphenylethern, Biphenylen, Diphenylmethanen, Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse durchlaufen und anschließend gemeinsam mit diesen oder getrennt von diesen detektiert und/oder analysiert werden,
  - als externe Standards, die anstelle ihrer Stammverbindungen physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Kalibrierung dieser Prozesse durchlaufen und getrennt von den Stammverbindungen analysiert und/oder detektiert werden, und/oder
  - als Modellverbindungen, die anstelle ihrer Stammverbindungen chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchlaufen und deren Reaktionsprodukte detektiert und/oder analysiert werden,
- verwenden lassen. Dadurch kann die Analytik der nicht fluorierten Stammverbindungen signifikant verbessert werden.

#### Beispiele

##### 30 Beispiel 1

#### Die Herstellung von 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid

- Eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure (1,9 ml) und 30-prozentiger rauchender Schwefelsäure (3,75 ml) wurde unter Rühren zu Iod (1,59g; 6,25 mmol) gegeben. Zur resultierenden Mischung wurde eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure (0,5 ml), 30-prozentiger rauchender Schwefelsäure (0,75 ml) und 100-

prozentiger rauchender Salpeteräure (0,81 ml) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 bis 80°C während 1,5 Stunden gerührt, wobei sich gelbe Kristalle von Iodysulfat abschieden. Sofern die Farbe von Iod noch nicht vollständig verschwunden war, wurde noch rauchende Salpeteräure tropfenweise  
5 hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde auf 0°C gekühlt, und es wurde 2-Bromfluorbenzol (5,47 g; 31,25 mmol; 3,42 ml) langsam zugetropft. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während zwei Stunden bei 45°C gerührt und danach auf 0°C abgekühlt. Es wurden 12,5 ml Wasser vorsichtig hinzugegeben (exotherme Reaktion!). Die gebildeten Stickstoffoxide wurden entfernt, indem man einen Stickstoffstrom durch  
10 das Reaktionsgemisch leitete. Die wässrige Phase wurde abdekantiert, und der ölige Rückstand wurde mit Methanol aufgenommen. Das Diphenyliodoniumsalz wurde durch tropfenweise Zugabe von konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Die Rohausbeute betrug 4,01 g (7,86 mmol; 62,9%). Es wurden die folgenden analytischen Daten erhalten:

15

Schmelzpunkt: 160,3°C;

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8,67 (H2', dd,  $J = 2,1, 6,5$  Hz), 8,26 (H6, H6', ddd,  $J = 2,2, 4,6, 8,8$  Hz), 7,52 (H5, H5', dd,  $J = 8,8, 8,8$  Hz);

20

$^{13}\text{C}$  NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$  160 (C 4, C4', d,  $J = 250$  Hz), 139 (C2, C2'), 137 (C6, C6', d,  $J = 8$  Hz), 120 (C5, C5', d,  $J = 23$  Hz), 110 (C3, C3', d,  $J = 22$  Hz), 158 und 116 nicht identifizierbar.

25 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid war hervorragend für die Herstellung der unterschiedlichsten halogenierten, monofluorierten Diphenylether geeignet.

## Beispiel 2

30 Die Herstellung von 4'-Fluor-2,3',4-tribromdiphenylether

2,4-Dibromphenol (0,63 g; 2,5 mmol) wurde in einer wässrigen Lösung (20 ml) von NaOH (0,1 g; 2,5 mmol) gelöst. Zur Lösung wurde 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid des Beispiels 1 (1,58 g; 2,5 mmol) hinzugegeben. Das  
35 resultierende Reaktionsgemisch wurde während 15 Minuten am Rückfluss erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch in eine klare wässrige Phase und eine ölige Phase höherer Dichte auftrennte. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs wurde es mit



Ether (2 x 30 ml) extrahiert. Die kombinierten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde filtriert, und das Lösungsmittel wurde abgedampft. Das Rohprodukt wurde an einer offenen Silicagel-Säule mit n-Hexan als mobiler Phase gereinigt. Die Ausbeute betrug 0,63 g (1,48 mmol; 59,3%).

5 Die folgenden analytischen Daten wurden erhalten:

Farbloses Öl, Reinheitsgrad > 99%;

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,79 (H3', d, J = 2,3 Hz), 7,42 (H5', dd, J = 2,3 und 8,7 Hz), 7,15  
10 (H2, dd, J = 3,0 und 5,5 Hz), 7,11 (H5, dd, J = 7,9 und 9,0 Hz), 6,9 (H6, ddd, J = 3,0, 3,9 und 9,0 Hz), 6,84 (H6', d, J = 8,7 Hz);

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 156 (C4, d, J = 244 Hz), 153 (C1, d, J = 3 Hz), 153 (C1'), 137  
15 (C3'), 132 (C5'), 123 (C6'), 122 (C4'), 119 (C2, d, J = 7 Hz), 118 (C2'), 117 (C5, d, J = 24 Hz), 116 (C6), 110 (C5, d, J = 23 Hz).

4'-Fluor-2,3',4-tribromdiphenylether konnte hervorragend in der Analytik von bromierten Diphenylethern verwendet werden

20 Beispiel 3

Die Herstellung von 4'-Fluor-2,3',6-tribromdiphenylether

2,6-Dibromphenol (1,42 g; 5,6 mmol) wurde in einer wässrigen Lösung (45 ml) von  
25 NaOH (0,2 g; 5,6 mmol) gelöst. Zur Lösung wurde 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid des Beispiels 1 (2,88 g; 5,6 mmol) hinzugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während 1,5 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch in eine klare wässrige Phase und eine ölige Phase höherer Dichte auftrennte. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs wurde es mit  
30 Ether (2 x 50 ml) extrahiert. Die kombinierten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde filtriert, und das Lösungsmittel wurde abgedampft. Das Rohprodukt wurde an einer offenen Silicagel-Säule mit n-Hexan als mobiler Phase gereinigt. Die Ausbeute betrug 1,1 g (2,6 mmol; 46,1%). Es wurden die folgenden analytischen Daten erhalten:

35

Weißer Kristalle; Reinheitsgrad > 99%;



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,63 (H3 und H5', d,  $J = 8,1$  Hz), 7,06 (H5 und H4' überlappend, dd,  $J = 8,1, 8,1$  und  $8,7$  Hz), 7,01 (H2, dd,  $J = 3,0$  und  $5,5$  Hz), 6,73 (H6, ddd,  $J \sim 3,1, 3,4$  und  $9,0$  Hz);

- 5  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155 (C4, d,  $J = 242$  Hz), 151 (C1), 149 (C1'), 133 (C3' und C5'), 128 (C4'), 120 und 119 (C2 oder C2' und C6', inklusive), 117 (C5, d,  $J = 24$  Hz), 116 (C6, d,  $J = 7$  Hz), 110 (C3, d,  $J = 23$  Hz).

- 10 4'-Fluor-2,3',6-tribromdiphenylether konnte hervorragend in der Analytik von bromierten Diphenylethern eingesetzt werden.

#### Beispiel 4

Die Herstellung von 4'-Fluor-2,3',4,6-tetrabromdiphenylether

- 15 2,4,6-Tribromphenol (1,92 g; 5,8 mmol) wurde in einer wässrigen Lösung (47 ml) von NaOH (0,24 g; 5,8 mmol) gelöst. Zur Lösung wurde 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid des Beispiels 1 (2,96 g; 5,8 mmol) hinzugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während 1,5 Stunden am Rückfluss erhitzt,
- 20 wobei sich das Reaktionsgemisch in eine klare wässrige Phase und eine ölige Phase höherer Dichte auftrennte. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs wurde es mit Ether (3 x 80 ml) extrahiert. Die kombinierten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde filtriert, und das Lösungsmittel wurde abgedampft. Das Rohprodukt wurde zweimal an einer offenen Silicagel-Säule
- 25 (einmal unter Stickstoff) mit n-Hexan als mobiler Phase gereinigt und aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 0,15 g (0,29 mmol; 4,9%). Es wurden die folgenden analytischen Daten erhalten:

Rein weiße Kristalle; Reinheitsgrad > 98%;

- 30  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,78 (H3' und H5', s), 7,06 (H5, dd,  $J = 7,9$  und  $9,0$  Hz), 7,0 (H2, dd,  $J = 3,0$  und  $5,4$  Hz), 6,73 (H6, ddd,  $J \sim 3,1, 3,4$  und  $9,0$  Hz);

- 35  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155 (C4, d,  $J = 243$  Hz), 152 (C1, d,  $J = 3$  Hz), 148 (C1'), 136 (C3' und C5'), 120 (C4'), 120 (C2), 119 (C2' und C6'), 117 (C5, d,  $J = 24$  Hz), 116 (C6, d,  $J = 7$  Hz), 110 (C3, d,  $J = 23$  Hz).

4'-Fluor-2,3',4,6-tetrabromdiphenylether konnte hervorragend in der Analytik von bromierten Diphenylethern eingesetzt werden.

#### Beispiel 5

5

Die Herstellung von 4' Fluor-2,3,3',4,5,6-hexabromdiphenylether

Pentabromphenol (8,86 g; 18,1 mmol) wurde in einer wässrigen Lösung (145 ml) von NaOH (0,72 g; 18,1 mmol) aufgelöst. Zur Lösung wurde 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid des Beispiels 1 (2,96 g; 5,8 mmol) hinzugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während 1,5 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch in eine klare wässrige Phase und eine ölige Phase höherer Dichte auftrennte. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs wurde es mit Ether (3 x 80 ml) und Chloroform (2 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Ether-Extrakte und die vereinigten Chloroform-Extrakte wurden separat mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen, mit der die vereinigten Ether-Extrakte gewaschen worden waren, wurden mit Ether und die wässrige Phase, mit der die vereinigten Chloroform-Extrakte gewaschen worden waren, wurden mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde filtriert, und die Lösungsmittel wurden abgedampft. Das Rohprodukt wurde an einer offenen Silicagel-Säule unter Stickstoff mit n-Hexan als mobiler Phase gereinigt und aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,05 g (1,58 mmol; 8,7%). Es wurden die folgenden analytischen Daten erhalten.

25 Rein weiße Kristalle; Reinheitsgrad > 99%;

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,0 (H5, dd,  $J = 7,9$  und  $9,0$  Hz), 6,93 (H6, dd,  $J = 3,1$  und  $5,5$  Hz), 6,63 (H2, ddd,  $J \sim 3,1, 3,6$  und  $9,0$  Hz);

30  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155 (C4, d,  $J = 243$  Hz), 152 (C1, d,  $J = 3$  Hz), 150 (C1'), 136 (C3' und C5'), 129 (C3' und C5'), 127 (C4'), 122 (C2' und C6'), 120 (C2), 117 (C5, d,  $J = 24$  Hz), 115 (C6, d,  $J = 7$  Hz), 110 (C3, d,  $J = 23$  Hz).

35 4' Fluor-2,3,3',4,5,6-hexabromdiphenylether konnte hervorragend in der Analytik von bromierten Diphenylethern eingesetzt werden.

#### Beispiel 6

## Die Herstellung von 2,4,4'-Trichlor-3'-fluorbiphenyl

Unter einer Inertgasabdeckung wurden 5 ml einer wässrigen, zweimolaren  
 5 Natriumcarbonatlösung zu einer Lösung von 5 mmol 1-Fluor-2-chlor-5-brom-benzol  
 und 0,18 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 20 ml Toluol hinzu gegeben. Zu der resultierenden Mischung  
 wurde unter Inertgasabdeckung eine Lösung von 5 mmol 2,4-Dichlor-Benzolborsäure  
 in 10 ml Ethanol hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter Inertgas während  
 einer Stunde auf 80 °C erhitzt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,5 ml  
 10 Perhydrol beendet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch während vier  
 Stunden gerührt, wonach sie mit 20 ml Diethylether aufgenommen wurde. Die  
 wasserlöslichen Bestandteile der resultierenden Mischung wurden durch Ausschütteln  
 mit Wasser entfernt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat  
 getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trocknungsmittels wurde die organische Lösung  
 15 eingedampft und das resultierende Rohprodukt durch Umkristallisieren gereinigt. Das  
 umkristallisierte Produkt wurde massenspektrometrisch charakterisiert (vgl. Tabelle 1).

2,4,4'-Trichlor-3'-fluorbiphenyl konnte hervorragend in der Analytik von chlorierten  
 Biphenylen eingesetzt werden.

20

Tabelle 1:

Massenspektrum von 2,4,4'-Trichlor-3'-fluorbiphenyl

	m/z	Ion	Intensität (%)
25	280	M <sup>+</sup> (C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> F)	31
	278	M <sup>+</sup>	96
	276	M <sup>+</sup>	100
	274	M <sup>+</sup>	3
	30	243	M <sup>+</sup> - Cl
241		M <sup>+</sup> - Cl	4
239/238		M <sup>+</sup> - Cl	6
206		M <sup>+</sup> - Cl <sub>2</sub>	14
204		M <sup>+</sup> - Cl <sub>2</sub>	45
35	169/168	M <sup>+</sup> - Cl <sub>2</sub> - Cl	32
	137	M <sup>++</sup>	7

## Beispiel 7

## Die Herstellung von 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3'-fluor-diphenylmethan

- 5 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-diphenylmethan wurde in einem inerten organischen Lösemittel mit Fluorselect ® direkt fluoriert. Anschließend wurde gegebenenfalls noch vorhandenes Fluorselect ® reduziert. Die wasserlöslichen Bestandteile der resultierenden Mischung wurden durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen des
- 10 Trocknungsmittels wurde die organische Phase eingedampft und das resultierende Rohprodukt durch Umkristallisieren gereinigt und massenspektrometrisch charakterisiert (vgl. Tabelle 2).

- 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3'-fluor-diphenylmethan konnte hervorragend in der
- 15 Analytik von chlorierten Diphenylmethanen (UGILEC ®) eingesetzt werden.

Tabelle 2:

Massenspektrum von 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3'-fluor-diphenylmethan

m/z	Ion	Intensität (%)
20		
342	M <sup>+</sup>	10
340	M <sup>+</sup>	48
338	M <sup>+</sup>	100
25 336	M <sup>+</sup>	78
321	M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	2
305	M <sup>+</sup> -Cl	2
303	M <sup>+</sup> -Cl	6
301	M <sup>+</sup> -Cl	7
30 288	M <sup>+</sup> -Cl -CH <sub>3</sub>	2
270	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	4
268	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	23
266	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	36
251	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4
35 233	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
231	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	4
216	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl -CH <sub>3</sub>	2

	209	$C_8H_6Cl_3$	9
	207	$C_8H_6Cl_3$	7
	196	$M^+ - Cl_2 - Cl_2$	28
	192	$C_7H_4Cl_3$	8
5	190	$C_7H_4Cl_3$	6
	176	$M^+ - Cl_2 - Cl_2 - HF$	2
	181	$M^+ - Cl_2 - Cl_2 - CH_3$	2
	169	$M^{++}$	11
	168	$M^{++}$	9
10	145	$C_7H_5ClF$	6
	143	$C_7H_5ClF$	2
	131	$C_6H_3ClF$	3
	129	$C_6H_3ClF$	9

---

15

## Beispiel 8

## Die Herstellung von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-fluor-dibenzofuran

- 5 1 mmol, entsprechend 0,375 g 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzofuran wurden unter Erwärmen in 50 ml Essigsäureanhydrid gelöst. Danach wurde das Nitrierungsreagens Salpetersäure (0,11 g; 63 Gew.-%; 10-prozentiger Überschuss) in 10 ml Essigsäureanhydrid hinzu gegeben. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter starkem Rühren auf 100 g Eis ausgegossen. Das
- 10 resultierende Rohprodukt, 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4-nitrodibenzofuran, wurde abgesaugt und aus Essigsäure umkristallisiert.

- Das entsprechende Amin wurde durch Reduktion von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4-nitrodibenzofuran mit 1,8 mmol NaSH in 5 ml Ethanol hergestellt. Das resultierende
- 15 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4-aminodibenzofuran wurde durch Extrahieren mit fünfmal 30 ml Diethylether isoliert. Die resultierende Lösung wurde zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde von dem Trocknungsmittel abgetrennt und das Amin erneut isoliert.

- 20 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4-aminodibenzofuran wurde durch die Reaktion mit 1,1 mmol Nitrit (gelöst in 2 ml Wasser) zur entsprechenden Diazoniumverbindung umgesetzt. Das Gegenanion wurde durch wiederholtes Aufschlännen der Diazoniumverbindung bei -20 °C in jeweils viermal 20 ml 20 Gew.-%-iger HBF<sub>4</sub> gegen das Tetrafluoroboratanion ausgetauscht. Das resultierende Schiemannsalz wurde zersetzt,
- 25 wobei die korrespondierende Fluorverbindung, 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4-fluordibenzofuran, resultierte. Nach der Reinigung wurden 0,263 g des Produkts, entsprechend 67% Ausbeute, erhalten, die massenspektrometrisch charakterisiert wurden (vgl. Tabelle 3).

- 30 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4-fluordibenzofuran konnte hervorragend in der Analytik von halogenierten Dibenzofuranen eingesetzt werden.

Tabelle 3:

Massenspektrum von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4-fluordibenzofuran

35	m/z	Ion	Intensität (%)
----	-----	-----	----------------

	398	M <sup>+</sup>	8
	396	M <sup>+</sup>	34
	394	M <sup>+</sup>	80
	392	M <sup>+</sup>	100
5	390	M <sup>+</sup>	52
	361	M <sup>+</sup> -Cl	2
	359	M <sup>+</sup> -Cl	5
	357	M <sup>+</sup> -Cl	7
	355	M <sup>+</sup> -Cl	4
10	326	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	4
	324	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	17
	322	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	35
	320	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	28
	289	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
15	287	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	3
	285	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	3
	254	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	3
	252	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	17
	250	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	26
20	217	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
	215	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl	3
	180	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	15
	160	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -HF	1
	198	M <sup>++</sup>	2
25	197	M <sup>++</sup>	5
	196	M <sup>++</sup>	8
	195	M <sup>++</sup>	3

### 30 Beispiele 9 und 10

Die Herstellung von 2,3,7,8-Tetrachlor-1-fluor-dibenzo-p-dioxin (Beispiel 9) und 1,4,6,9-Tetrachlor-2-fluor-dibenzo-p-dioxin (Beispiel 10)

35 Für das Beispiel 9 wurde das Beispiel 8 wiederholt, nur dass an Stelle von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzofuran 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin als Ausgangsprodukt verwendet wurde. Es wurden 0,211 g 2,3,7,8-Tetrachlor-1-fluor-dibenzo-p-dioxin,

entsprechend einer Ausbeute von 62%, erhalten, die massenspektrometrisch charakterisiert wurden (vgl. Tabelle 4).

Für das Beispiel 10 wurde das Beispiel 8 wiederholt, nur dass an Stelle von  
5 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzofuran 1,4,6,9-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin als  
Ausgangsprodukt verwendet wurde. Es wurden 0,221 g 1,4,6,9-Tetrachlor-2-fluor-  
dibenzo-p-dioxin, entsprechend einer Ausbeute von 65%, erhalten, die  
massenspektrometrisch charakterisiert wurden (vgl. Tabelle 5).

10 Beide Verbindungen konnten hervorragend in der Analytik von chlorierten Dibenzo-p-  
dioxinen eingesetzt werden.

Tabelle 4:

Massenspektrum von 2,3,7,8-Tetrachlor-1-fluor-dibenzo-p-dioxin

15 m/z Ion Intensität (%)

	344	M <sup>+</sup>	10
	342	M <sup>+</sup>	48
20	340	M <sup>+</sup>	100
	338	M <sup>+</sup>	78
	307	M <sup>+</sup> -Cl	2
	305	M <sup>+</sup> -Cl	6
	303	M <sup>+</sup> -Cl	7
25	272	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	4
	270	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	23
	286	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	36
	235	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
	233	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	4
30	198	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	28
	178	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -HF	3
	170	M <sup>++</sup>	11
	169	M <sup>++</sup>	9

35



Tabelle 5:

Massenspektrum von 1,4,6,9-Tetrachlor-2-fluor-dibenzo-p-dioxin

m/z	Ion	Intensität (%)
5		
344	M <sup>+</sup>	9
342	M <sup>+</sup>	46
340	M <sup>+</sup>	100
338	M <sup>+</sup>	77
10		
307	M <sup>+</sup> -Cl	1
305	M <sup>+</sup> -Cl	7
303	M <sup>+</sup> -Cl	8
272	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	3
270	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	22
15		
286	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	35
235	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
233	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	4
198	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	29
178	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -HF	2
20		
170	M <sup>++</sup>	10
169	M <sup>++</sup>	8

## Beispiel 11

Die Herstellung von 2',3,3',4,5,5',6,6'-Octabrom-2,4'-difluor-diphenylether

- 5 Die Verbindung wurde durch die Lewisäure-katalysierte Bromierung von 2,4'-Difluordiphenylether synthetisiert. 2,4'-Difluordiphenylether wurde durch die Ullmannreaktion von 4-Fluorphenol mit 2-Bromfluorobenzol erhalten.

## 2,4'-Difluordiphenylether

- 10 4-Fluorphenol (1.12g, 10 mmol) wurde auf 50 °C erhitzt. KOH (0.56g, 10 mmol) wurde hinzu gegeben, und die Reaktionsmischung wurde während 10 min gerührt. 2-Bromfluorobenzol (1.75g, 10 mmol) und gepulvertes Kupfer (0.64g) wurden hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wurde während 2 Stunden bei 110 °C nachgerührt. Nicht umgesetztes 2-Bromfluorobenzol wurde mittels Vakuumdestillation entfernt. Das
- 15 Produkt wurde anschließend auf einer mit Silicagel gepackten Säule mit n-Hexan als mobiler Phase gereinigt. Ausbeute: 1.0 g (4.8 mmol, 48%) des Produktes mit einer Reinheit von 97.3%, bestimmt mittels GC. <sup>1</sup>HNMR: δ 6.92 – 7.21 multi peaks. <sup>13</sup>CNMR: δ 158.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 341.2, C-4'), 154.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 348.5, C-2), 153.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.1, C-1'), 144.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 11.3, C-1), 124.7 (m, C-6, C-2' und C-6'), 121.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-F</sub> = 1.7, C-5),
- 20 118.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 8.3, C-4), 117.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 18.3, C-3), 116.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 23.8, C-3' und C-5').

## 2',3,3',4,5,5',6,6'-Octabrom-2,4'-difluor-diphenylether

- Brom (1.4 ml, 27.2 mmol) wurde in 1,2-Dichloroethan (6 ml) gelöst und langsam zu
- 25 einer Mischung von 2,4'-Difluordiphenylether (0.5 g; 2.43 mmol) und AlCl<sub>3</sub> (0.04 g; 0.3 mmol), gelöst in 1,2-Dichloroethan (5 ml), getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann über Nacht bei 75 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe einer wässrigen NaHSO<sub>3</sub> Lösung (2g/10 ml) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel
- 30 wurde anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Produkt wurde durch Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt. Ausbeute: 0.6 g (0.72 mmol, 29%). <sup>13</sup>CNMR: δ 154.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 325.5, C-4'), 150.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 330.9, C-2), 148.1 (s, C-1'), 140.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 15.5, C-1), 125.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 5.9, C-6, C-2' und C-6'), 122.9 (s, C-5), 119.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 5.9, C-4), 118.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 7.8, C-3), 113.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 34.2, C-3' und C-
- 35 5').

## Beispiel 12

## Die Herstellung von 2',4',4'-Trichlor-3,5-difluorbiphenyl

Unter einer Inertgasabdeckung wurden 5 ml einer wässrigen, zweimolaren  
5 Natriumcarbonatlösung zu einer Lösung von 5 mmol 1,3-Difluor-2-chlor-5-brom-benzol  
und 0,18 mg  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in 20 ml Toluol hinzu gegeben. Zu der resultierenden Mischung  
wurde unter Inertgasabdeckung eine Lösung von 5 mmol 2,4-Dichlor-Benzolborsäure  
in 10 ml Ethanol hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter Inertgas während  
einer Stunde auf 80 °C erhitzt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,5 ml  
10 Perhydrol beendet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch während vier  
Stunden gerührt, wonach sie mit 20 ml Diethylether aufgenommen wurde. Die  
wasserlöslichen Bestandteile der resultierenden Mischung wurden durch Ausschütteln  
mit Wasser entfernt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat  
getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trocknungsmittels wurde die organische Lösung  
15 eingedampft und das resultierende Rohprodukt durch Umkristallisieren gereinigt. Das  
umkristallisierte Produkt wurde massenspektrometrisch charakterisiert (vgl. Tabelle 6).

2',4',4'-Trichlor-3,5-difluorbiphenyl konnte hervorragend in der Analytik von chlorierten  
Biphenylen eingesetzt werden.

20

Tabelle 6:

Massenspektrum von 2',4',4'-Trichlor-3,5-difluorbiphenyl

	m/z	Ion	Intensität (%)
25	298	M <sup>+</sup> (C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>2</sub> )	3
	296	M <sup>+</sup>	31
	294	M <sup>+</sup>	96
	292	M <sup>+</sup>	100
	30	261	M <sup>+</sup> - Cl
259		M <sup>+</sup> - Cl	4
257		M <sup>+</sup> - Cl	7
224		M <sup>+</sup> - Cl <sub>2</sub>	14
222		M <sup>+</sup> - Cl <sub>2</sub>	43
35	187	M <sup>+</sup> - Cl <sub>2</sub> - Cl	32
	146	M <sup>++</sup>	7

## Beispiel 13

Die Herstellung von 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3',5'-difluor-diphenylmethan und 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3,3'-difluor-diphenylmethan

5 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-diphenylmethan wurde in einem inerten organischen Lösemittel mit Fluorselect ® direkt fluoriert. Anschließend wurde gegebenenfalls noch vorhandenes Fluorselect ® reduziert. Die wasserlöslichen Bestandteile der resultierenden Mischung wurden durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Die  
10 organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trocknungsmittels wurde die organische Phase eingedampft. 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3'-fluoro-diphenylmethan wurde in einem inerten organischen Lösemittel mit Fluorselect ® direkt ein weiteres mal fluoriert. Die Reaktionsmischung wird nun für 120 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde gegebenenfalls noch  
15 vorhandenes Fluorselect ® reduziert. Die wasserlöslichen Bestandteile der resultierenden Mischung wurden durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trocknungsmittels wurde die organische Phase eingedampft und das resultierende Rohprodukt durch Umkristallisieren gereinigt. Hierbei werden zwei Isomeren 4-Methyl-  
20 2,2',5,6-tetrachlor-3',5'-difluor-diphenylmethan und 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3,3'-difluor-diphenylmethan erhalten, die durch wiederholtes Zonenschmelzen voneinander getrennt werden können. Die Produkte werden dann massenspektrometrisch charakterisiert (vgl. Tabellen 7 und 8). 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3',5'-difluor-diphenylmethan und 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3,3'-difluor-diphenylmethan konnten  
25 hervorragend in der Analytik von chlorierten Diphenylmethanen (UGILEC ®) eingesetzt werden.

Tabelle 7:

Massenspektrum von 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3',5'-difluor-diphenylmethan

30	m/z	Ion	Intensität (%)
	360	M <sup>+</sup> (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	9
	358	M <sup>+</sup>	47
35	356	M <sup>+</sup>	100
	354	M <sup>+</sup>	78
	339	M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	2

	323	M <sup>+</sup> -Cl	2
	321	M <sup>+</sup> -Cl	5
	319	M <sup>+</sup> -Cl	7
	304	M <sup>+</sup> -Cl -CH <sub>3</sub>	2
5	288	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	4
	286	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	23
	284	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	34
	269	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4
	251	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
10	249	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	4
	234	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl -CH <sub>3</sub>	2
	214	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	27
	209	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	9
	207	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	7
15	194	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -HF	2
	192	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	8
	190	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	7
	191	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2
	178	M <sup>++</sup>	11
20	177	M <sup>++</sup>	9
	163	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClF <sub>2</sub>	2
	161	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClF <sub>2</sub>	6
	149	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub>	4
	147	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub>	9
25			

Tabelle 8:  
Massenspektrum von und 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3,3'-difluor-diphenylmethan

	m/z	Ion	Intensität (%)
30			
	360	M <sup>+</sup> (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>2</sub> )	7
	358	M <sup>+</sup>	47
	356	M <sup>+</sup>	100
35	354	M <sup>+</sup>	78
	339	M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	3
	323	M <sup>+</sup> -Cl	2

	321	M <sup>+</sup> -Cl	5
	319	M <sup>+</sup> -Cl	7
	304	M <sup>+</sup> -Cl -CH <sub>3</sub>	2
	288	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	4
5	286	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	23
	284	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	35
	269	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4
	251	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
	249	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	4
10	234	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl -CH <sub>3</sub>	2
	227	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> F	9
	225	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> F	7
	214	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	27
	213	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> F	7
15	211	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> F	5
	194	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -HF	2
	191	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2
	178	M <sup>++</sup>	11
	177	M <sup>++</sup>	9
20	145	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClF	2
	143	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClF	6
	131	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClF	5
	129	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClF	9

---

## Beispiel 14

## Die Herstellung von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluor-dibenzofuran

- 5 1 mmol, entsprechend 0,375 g 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzofuran wurden unter Erwärmen in 50 ml Essigsäureanhydrid gelöst. Danach wurde das Nitrierungsreagens Salpetersäure (0,25 g; 63 Gew.-%-ig; 25-prozentiger Überschuss) in 10 ml Essigsäureanhydrid hinzu gegeben. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter starkem Rühren auf 100 g Eis ausgegossen. Das
- 10 resultierende Rohprodukt, 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-dinitrodibenzofuran, wurde abgesaugt und aus Essigsäure umkristallisiert.

- Das entsprechende Amin wurde durch Reduktion von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-dinitrodibenzofuran mit 3,6 mmol NaSH in 5 ml Ethanol hergestellt. Das resultierende
- 15 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-diaminodibenzofuran wurde durch Extrahieren mit fünfmal 30 ml Diethylether isoliert. Die resultierende Lösung wurde zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde von dem Trocknungsmittel abgetrennt und das Amin erneut isoliert.

- 20 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-diaminodibenzofuran wurde durch die Reaktion mit 2,2 mmol Nitrit (gelöst in 3 ml Wasser) zur entsprechenden Diazoniumverbindung umgesetzt. Das Gegenanion wurde durch wiederholtes Aufschlänmen der Diazoniumverbindung bei -20 °C in jeweils viermal 20 ml 20 Gew.-%-iger HBF<sub>4</sub> gegen das Tetrafluoroboratanion ausgetauscht. Das resultierende Schiemannsalz wurde zersetzt,
- 25 wobei die korrespondierende Fluorverbindung, 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluordibenzofuran, resultierte. Nach der Reinigung wurden 0,221 g des Produkts, entsprechend 56% Ausbeute, erhalten, die massenspektrometrisch charakterisiert wurden (vgl. Tabelle 9).

- 30 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluordibenzofuran konnte hervorragend in der Analytik von halogenierten Dibenzofuranen eingesetzt werden.

## Tabelle 8:

## Massenspektrum von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-fluordibenzofuran

- 35 m/z            Ion                            Intensität (%)
-

	416	M <sup>+</sup> (C <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>2</sub> O)	8
	414	M <sup>+</sup>	33
	412	M <sup>+</sup>	79
	410	M <sup>+</sup>	100
5	408	M <sup>+</sup>	53
	379	M <sup>+</sup> -Cl	2
	377	M <sup>+</sup> -Cl	5
	375	M <sup>+</sup> -Cl	8
	373	M <sup>+</sup> -Cl	4
10	344	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	4
	342	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	19
	340	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	33
	338	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	28
	307	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
15	305	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	3
	303	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	3
	272	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	3
	270	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	18
	268	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	24
20	235	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
	233	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl	3
	210	M <sup>++</sup>	2
	208	M <sup>++</sup>	6
25	206	M <sup>++</sup>	8
	204	M <sup>++</sup>	3
	198	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	15
	160	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>	1

30

## Beispiel 15

Die Herstellung von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluor-dibenzo-p-dioxin

35 Für das Beispiel 15 wurde das Beispiel 14 wiederholt, nur dass an Stelle von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzofuran 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-dibenzo-p-dioxin als Ausgangsprodukt verwendet wurde. Es wurden 0,203 g 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-



difluor-dibenzo-p-dioxin, entsprechend einer Ausbeute von 47%, erhalten, die massenspektrometrisch charakterisiert wurden (vgl. Tabelle 9).

1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluor-dibenzo-p-dioxin kann hervorragend in der Analytik  
5 von chlorierten Dibenzo-p-dioxinen eingesetzt werden.

**Tabelle 9:**

**Massenspektrum von 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluor-dibenzo-p-dioxin**

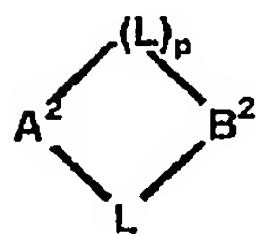
	m/z	Ion	Intensität (%)
10			
	432	M <sup>+</sup> (C <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	8
	430	M <sup>+</sup>	35
	428	M <sup>+</sup>	79
15	426	M <sup>+</sup>	100
	424	M <sup>+</sup>	53
	393	M <sup>+</sup> -Cl	2
	392	M <sup>+</sup> -Cl	6
	391	M <sup>+</sup> -Cl	8
20	389	M <sup>+</sup> -Cl	4
	360	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	4
	358	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	21
	356	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	33
	354	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub>	28
25	319	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
	317	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	3
	315	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl	4
	288	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	3
	286	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	18
30	284	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	24
	251	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl	1
	249	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl	2
	214	M <sup>+</sup> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	14
	215	M <sup>++</sup>	2
35	214	M <sup>++</sup>	6
	213	M <sup>++</sup>	7
	212	M <sup>++</sup>	3

176       $M^+ - Cl_2 - Cl_2 - Cl_2 - F_2$       1

---

## Patentansprüche

1. Kongenere, chlorierte, bromierte und/oder iodierter, fluorierter aromatische Verbindungen mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur, wobei die  
 5 fluorierten aromatischen Verbindungen die allgemeine Formel I oder II:



(II);

worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

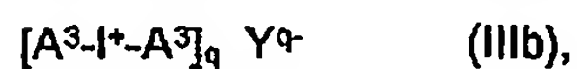
- 15      p      0 oder 1;
- A<sup>1</sup>      einbindiger, monofluorierter Phenylrest oder einbindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, monofluorierter Phenylrest;
- 20      B<sup>1</sup>      einbindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter Phenylrest oder einbindiger, nicht halogener Phenylrest;
- A<sup>2</sup>      zweibindiger, monofluorierter Phenylrest oder zweibindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, monofluorierter Phenylrest;
- 25      B<sup>2</sup>      zweibindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter Phenylrest oder zweibindiger, nicht halogener Phenylrest;
- L      Sauerstoffatom, Schwefelatom oder Alkylrest;

30

mit den Maßgaben, dass

- (1) in den Verbindungen I und II der Phenylrest A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der Phenylrest B<sup>1</sup> oder B<sup>2</sup> nicht halogeniert ist;
- 5 (2) bei den monobromierten Verbindungen I mit p = 0 der Phenylrest B<sup>1</sup> mit dem Bromatom substituiert ist;
- (3) bei den tetrachlorierten Verbindungen II mit p = 1 und L = Sauerstoffatom beide Phenylreste A<sup>2</sup> und B<sup>2</sup> mit mindestens einem Chloratom substituiert sind und
- 10 (4) die penta-, hexa- und heptahalogenierten Verbindungen II mit p = 1 und L = Sauerstoffatom mit Brom und/oder Iod oder mit Chlor sowie Brom und/oder Iod substituiert sind;
- 15

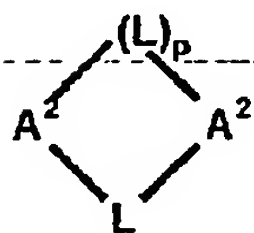
oder die allgemeine Formel III, IV, V, VI oder VII aufweisen:



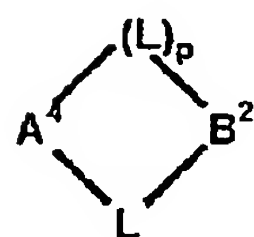
20



25



(VI) oder

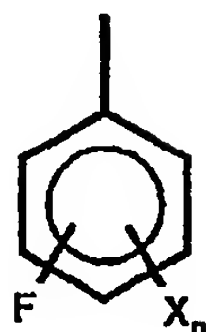


(VII);

30

worin die Variablen  $A^1$ ,  $B^1$ ,  $A^2$ ,  $B^2$  und  $L$  sowie der Index  $p$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variablen  $Y$ ,  $A^3$  und  $A^4$  sowie der Index  $q$  die folgende Bedeutung haben:

- 5             $q$         ganze Zahl von 1 bis 4;
- $Y$         Säureanion;
- 10            $A^3$         einbindiger, difluorierter Phenylrest oder einbindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, difluorierter Phenylrest;
- $A^4$         zweibindiger, difluorierter Phenylrest oder zweibindiger, chlorierter, bromierter und/oder iodierter, difluorierter Phenylrest;
- 15           mit den Maßgaben, dass
- (5)        bei den difluorierten Verbindungen III  $A^1$  kein einbindiger, monofluorierter Phenylrest ist;
- 20           (6)        bei den difluorierten Verbindungen IV mindestens ein Phenylrest  $A^1$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist;
- (7)        bei den difluorierten Verbindungen V der Phenylrest  $A^3$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der einbindige Phenylrest  $B^1$  nicht
- 25           halogeniert ist;
- 
- (8)        bei den difluorierten Verbindungen VI mindestens ein Phenylrest  $A^2$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist und
- 30           (9)        bei den difluorierten Verbindungen VII der Phenylrest  $A^3$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist, wenn der zweibindige Phenylrest  $B^2$  nicht halogeniert ist.
2.           Kongenere Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
- 35           Phenylrest  $A^1$  die allgemeine Formel XX hat:

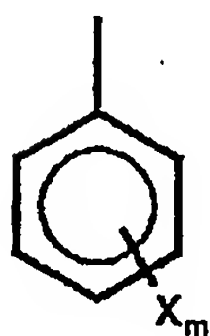


(XX),

worin die Variable  $X$  = Halogenatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, und der Index  $n = 0$  oder ganze Zahl von 1 bis 4.

5

3. Kongenere Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest  $B^1$  die allgemeine Formel XXI hat:

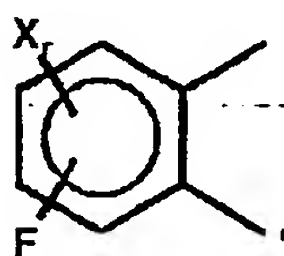


(XXI),

10

worin die Variable  $X$  = Halogenatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, und der Index  $m = 0$  oder ganze Zahl von 1 bis 5.

- 15 4. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest  $A^2$  die allgemeine Formel XXII hat:

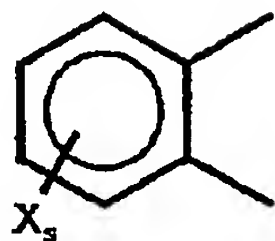


(XXII),

20

worin die Variable  $X$  = Halogenatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, und der Index  $r = 0$  oder eine ganze Zahl von 1 bis 3.

- 25 5. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest  $B^2$  die allgemeine Formel XXII hat:



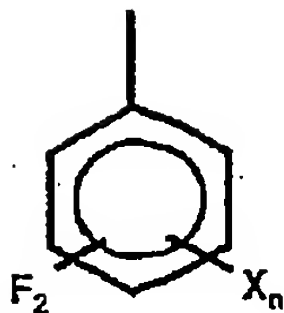
(XXIII),

5

worin die Variable X = Halogenatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, und der Index s = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4.

10

6. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest A<sup>3</sup> die allgemeinen Formel XXIV hat:



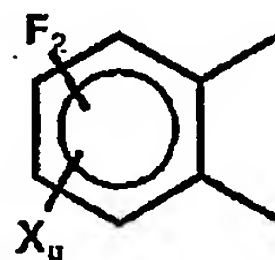
(XXIV),

15

worin die Variable X = Halogenatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, und der Index n = 0, 1 oder 2.

20

7. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest A<sup>4</sup> die allgemeine Formel XXV hat:



(XXV),

25

worin die Variable X = Halogenatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom und Iod, und der Index u = 0, 1 oder 2.

8. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $L =$  Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung, Sauerstoffatom oder Methylenrest.
- 5 9. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenatom X aus der Gruppe, bestehend aus Chlor und Brom, ausgewählt ist.
- 10 10. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $Y = Cl^-$  oder  $SO_4^{2-}$ .
11. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylreste  $A^1$  aus der Gruppe, bestehend aus:
- 15 - 2-, 3- und 4- Fluor-phenyl;
- 2-Fluor-3-halogen-, 2-Fluor-4-halogen-, 2-Fluor-5-halogen- und 2-Fluor-6-halogen-phenyl;
- 3-Fluor-2-halogen-, 3-Fluor-4-halogen-, 3-Fluor-5-halogen- und 3-Fluor-6-halogen-phenyl;
- 20 - 4-Fluor-2-halogen und 4-Fluor-3-halogen-phenyl;
- 2-Fluor-3,4-dihalogen-, 2-Fluor-3,5-dihalogen-, 2-Fluor-3,6-dihalogen-, 2-Fluor-4,5-dihalogen- und 2-Fluor-4,6-dihalogen-phenyl;
- 3-Fluor-2,4-dihalogen-, 3-Fluor-2,5-dihalogen-, 3-Fluor-2,6-dihalogen-, 3-Fluor-4,5-dihalogen, 3-Fluor-4,6-dihalogen- und 3 Fluor-5,6-dihalogen-phenyl;
- 25 - 4-Fluor-2,3-dihalogen-, 4-Fluor-2,5-dihalogen-, 4-Fluor-3,5-dihalogen- und 4-Fluor-2,6-dihalogen-phenyl;
- 2-Fluor-3,4,5-trihalogen-, 2-Fluor-3,4,6-trihalogen- und 2-Fluor-4,5,6-trihalogen-phenyl;
- 30 - 3-Fluor-2,4,5-trihalogen-, 3-Fluor-2,4,6-trihalogen- und 3-Fluor-4,5,6-trihalogen-phenyl;
- 4-Fluor-2,3,5-trihalogen- und 4-Fluor-2,5,6-trihalogen-phenyl; sowie
- 2-Fluor-3,4,5,6-tetrahalogen-, 3-Fluor-2,4,5,6-tetrahalogen- und 4-Fluor-2,3,5,6-tetrahalogen-phenyl;
- 35 ausgewählt ist.



12. Kongenere Verbindungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest A' aus der Gruppe, bestehend aus:
- 2-, 3- und 4-Fluor-phenyl;
  - 5 - 2-Fluor-3-chlor-, 2-Fluor-4-chlor-, 2-Fluor-5-chlor- und 2-Fluor-6-chlor-phenyl;
  - 3-Fluor-2-chlor-, 3-Fluor-4-chlor-, 3-Fluor-5-chlor- und 3-Fluor-6-chlor-phenyl;
  - 4-Fluor-2-chlor und 4-Fluor-3-chlor-phenyl;
  - 10 - 2-Fluor-3-brom-, 2-Fluor-4-brom-, 2-Fluor-5-brom- und 2-Fluor-6-brom-phenyl;
  - 3-Fluor-2-brom-, 3-Fluor-4-brom-, 3-Fluor-5-brom- und 3-Fluor-6-brom-phenyl;
  - 4-Fluor-2-brom und 4-Fluor-3-brom-phenyl;
  - 15 - 2-Fluor-4-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-4-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3-brom-, 2-Fluor-3-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 2-Fluor-4-chlor-6-brom-, 2-Fluor-5-chlor-6-brom- und 2-Fluor-6-chlor-5-brom-phenyl;
  - 20 - 3-Fluor-4-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-4-brom-, 3-Fluor-5-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-5-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2-brom-, 3-Fluor-2-chlor-6-brom-, 3-Fluor-5-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-5-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4-brom-, 3-Fluor-4-chlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-5-brom- und 3-Fluor-5-chlor-6-brom-phenyl;
  - 25 - 4-Fluor-3-chlor-2-brom-, 4-Fluor-2-chlor-3-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5-brom-, 4-Fluor-5-chlor-3-brom- und 4-Fluor-2-chlor-6-brom-phenyl;
  - 2-Fluor-4,5-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5-brom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-5-brom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 2-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom- und 2-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom-phenyl;
  - 30 - 3-Fluor-4,5-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,6-

- dichlor-4-brom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2-chlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-4-brom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-5-brom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-6-brom-, 3-Fluor-6-chlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-4-chlor-5,6-dibrom- und 3-Fluor-5-chlor-4,6-dibrom-phenyl;
- 5 - 4-Fluor-2,3-dichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2-brom-, 4-Fluor-3-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-3-chlor-2,5-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3-brom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-6-brom-, 4-Fluor-2-chlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,6-dibrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,6-dibrom-phenyl;
- 10 - 2-Fluor-4,5,6-trichlor-3-brom-, 2-Fluor-3,5,6-trichlor-4-brom-, 2-Fluor-3,4,6-trichlor-5-brom-, 2-Fluor-3,4,5-trichlor-6-brom-, 2-Fluor-5,6-dichlor-3,4-dibrom-, 2-Fluor-4,6-dichlor-3,5-dibrom-, 2-Fluor-4,5-dichlor-3,6-dibrom-, 2-Fluor-3,6-dichlor-4,5-dibrom-, 2-Fluor-3,5-dichlor-4,6-dibrom-, 2-Fluor-3,4-dichlor-5,6-dibrom-, 2-Fluor-3-chlor-4,5,6-tribrom-, 2-Fluor-4-chlor-3,5,6-tribrom-, 2-Fluor-5-chlor-3,4,6-tribrom- und 2-Fluor-6-chlor-3,4,5-tribrom-phenyl;
- 15 - 3-Fluor-4,5,6-trichlor-2-brom-, 3-Fluor-2,5,6-trichlor-4-brom-, 3-Fluor-2,4,6-trichlor-5-brom-, 3-Fluor-2,4,5-trichlor-6-brom-, 3-Fluor-5,6-dichlor-2,4-dibrom-, 3-Fluor-4,6-dichlor-2,5-dibrom-, 3-Fluor-4,5-dichlor-2,6-dibrom-, 3-Fluor-2,4-dichlor-5,6-dibrom-, 3-Fluor-2,5-dichlor-4,6-dibrom-, 3-Fluor-2,6-dichlor-4,5-dibrom-, 3-Fluor-6-chlor-2,4,5-tribrom-, 3-Fluor-5-chlor-2,4,6-tribrom-, 3-Fluor-4-chlor-2,5,6-tribrom- und 3-Fluor-2-chlor-4,5,6-tribrom-phenyl; sowie
- 20 - 4-Fluor-2,3,5-trichlor-6-brom-, 4-Fluor-2,3,6-trichlor-5-brom-, 4-Fluor-2,3-dichlor-5,6-dibrom-, 4-Fluor-2,6-dichlor-3,5-dibrom-, 4-Fluor-3,5-dichlor-2,6-dibrom-, 4-Fluor-2,5-dichlor-3,6-dibrom-, 4-Fluor-2-chlor-3,5,6-tribrom- und 4-Fluor-3-chlor-2,5,6-tribrom-phenyl;

ausgewählt ist.

30

13. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest B<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus:

- 35 - Phenyl;
- 2-, 3- und 4-Halogen-phenyl;
- 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dialogen-phenyl;
- 2,3,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, und 3,4,5-Trihalogen-phenyl;

- 2,3,4,6- und 2,3,4,5-Tetrahalogen-phenyl; sowie
- Pentahalogen-phenyl;

ausgewählt ist.

5

14. Kongenere Verbindungen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest B<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus:

10

- 2-Chlor-6-brom-, 3-Chlor-2-brom-, 2-Chlor-3-brom-, 2-Chlor-5-brom-, 3-Chlor-6-brom-, 4-Chlor-2-brom- und 2-Chlor-4-brom-phenyl;
- 2,4-Dichlor-6-brom-, 2,6-Dichlor-4-brom-, 4-Chlor-2,6-dibrom-, 2-Chlor-4,6-dibrom-, 2,3-Dichlor-4-brom-, 2,4-Dichlor-3-brom-, 3,4-Dichlor-2-brom-, 4-Chlor-2,3-dibrom-, 3-Chlor-2,4-dibrom-, 2-Chlor-3,4-dibrom-, 3,4-Dichlor-5-brom-, 3,5-Dichlor-4-brom-, 3-Chlor-4,5-dibrom- und 4-Chlor-3,5-dibrom-phenyl;

15

- 2,4,5-Trichlor-6-brom-, 2,4,6-Trichlor-3-brom-, 2,3,6-Trichlor-4-brom-, 2,3,4-Trichlor-5-brom- und 2,3,4-Trichlor-6-brom-, 2,4-Dichlor-5,6-dibrom-, 2,5-Dichlor-4,6-dibrom-, 3,4-Dichlor-2,6-dibrom-, 2,6-Dichlor-3,4-dibrom-, 2,4-Dichlor-3,6-dibrom-, 2-Chlor-4,5,6-tribrom-, 3-Chlor-4,5,6-tribrom-, 4-Chlor-2,5,6-tribrom-, 4-Chlor-3,5,6-tribrom-, 3-Chlor-2,4,6-tribrom- und 2-Chlor-3,4,6-tribrom-phenyl; sowie

20

- 2,3,4,5-Tetrachlor-6-brom-, 2,3,4,6-Tetrachlor-5-brom-, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-brom-, 2,2,4-Trichlor-5,6-dibrom-, 2,4,5-Trichlor-3,6-dibrom-, 3,4,5-Trichlor-2,6-dibrom-, 2,3-Dichlor-4,5,6-tribrom-, 2,4-Dichlor-3,5,6-tribrom-, 2,5-Dichlor-3,4,6-tribrom-, 2,6-Dichlor-3,4,5-tribrom-, 2-Chlor-3,4,5,6-tetrabrom-, 3-Chlor-2,4,5,6-tetrabrom- und 4-Chlor-2,3,5,6-tetrabrom-phenyl;

25

ausgewählt ist.

30

15. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest A<sup>2</sup> aus der Gruppe, bestehend aus

35

- 3-Fluor-phen-1,2-ylen;
- 3-Fluor-4-chlor- und -4-brom-phen-1,2-ylen;
- 3-Fluor-4,5-dichlor-, -4,5-dibrom-, -4-chlor-5-brom- und -4-brom-5-chlor-phen-1,2-ylen;

- 3-Fluor-4,5,6-trichlor-, -4,5,6-tribrom-, -4-chlor-5,6-dibrom-, -5-chlor-4,6-dibrom-, -4-brom-5,6-dichlor- und -5-brom-4,6-dichlor-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-3-chlor- und -3-brom-phen-1,2-ylen;
- 5 - 4-Fluor-5-chlor- und -5-brom-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-6-chlor- und -6-brom-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-3,5-dichlor-, -3,5-dibrom-, -3-chlor-5-brom- und -3-brom-5-chlor-phen-1,2-ylen;
- 4-Fluor-3,6-dichlor-, -3,6-dibrom-, -3-chlor-6-brom- und -3-brom-6-chlor-phen-1,2-ylen;
- 10 - 4-Fluor-5,6-dichlor-, -5,6-dibrom-, -5-chlor-6-brom- und -5-brom-6-chlor-phen-1,2-ylen; sowie
- 4-Fluor-3,5,6-trichlor-, -3,5,6-tribrom-, -3-chlor-5,6-tribrom-, -3-brom-5,6-dichlor-, -5-chlor-3,6-dibrom-, -5-brom-3,6-dichlor-, 6-chlor-3,6-dibrom- und -6-brom-3,6-dichlor-phen-1,2-ylen;
- 15

ausgewählt ist.

16. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest B<sup>2</sup> aus der Gruppe, bestehend aus
- 20

- Phen-1,2-ylen;
- 3-Chlor- und 3-Brom-phen-1,2-ylen;
- 4-Chlor- und 4-Brom-phen-1,2-ylen;
- 25 - 3,4-Dichlor-, 3,4-Dibrom-, 3-Chlor-4-brom- und 3-Brom-4-chlor-phen-1,2-ylen;
- 3,5-Dichlor-, 3,5-Dibrom-, 3-Chlor-5-brom- und 3-Brom-5-chlor-phen-1,2-ylen;
- 4,5-Dichlor-, 4,5-Dibrom- und 4-Chlor-5-brom-phen-1,2-ylen;
- 30 - 3,4,5-Trichlor-, 3,4,5-Tribrom-, 3-Chlor-4,5-dibrom-, 3-Brom-4,5-dichlor-, 4-Chlor-3,5-dibrom- und 4-Brom-3,5-dichlor-phen-1,2-ylen;
- 3,4,6-Trichlor-, 3,4,6-Tribrom-, 3-Chlor-4,6-dibrom-, 4-Chlor-3,6-dibrom- und 4-Brom-3,6-dichlor-phen-1,2-ylen; sowie
- 3,4,5,6-Tetrachlor-, 3,4,5,6-Tetrabrom-, 3-Chlor-4,5,6-tribrom-, 3-Brom-4,5,6-trichlor-, 3,4-Dichlor-5,6-dibrom-, 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-, 4,5-Dichlor-3,6-dibrom- und 4,5-Dibrom-3,6-dichlor-phen-1,2-ylen;
- 35

ausgewählt ist.

17. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest A<sup>3</sup> aus der Gruppe, bestehend aus 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Difluorphenylresten und chlorierten und/oder bromierten 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Difluorphenylresten, ausgewählt ist.

18. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Phenylrest A<sup>4</sup> aus der Gruppe, bestehend aus, 3,4-, 3,5-, 3,6- und 4,5-Difluor-phen-1,2-ylenresten und chlorierten und/oder bromierten 3,4-, 3,5-, 3,6- und 4,5-Difluor-phen-1,2-ylenresten, ausgewählt ist.

19. Kongenere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus der Gruppe, bestehend aus

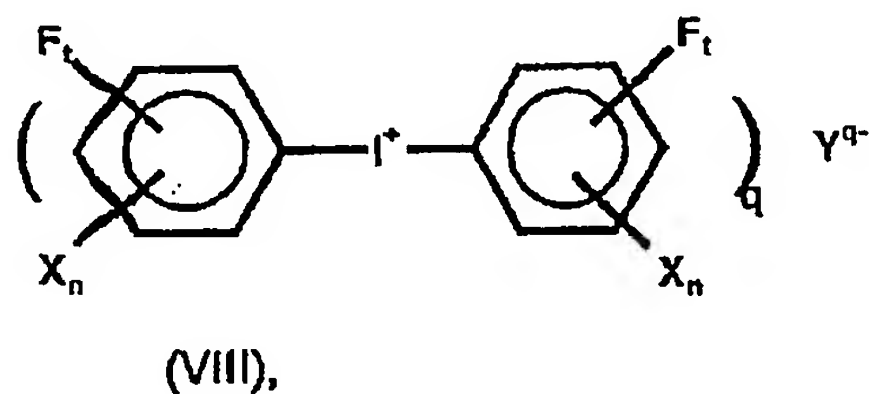
- 4'-Fluor-2,3',4-tribromdiphenylether,
- 4'-Fluor-2,3',6-tribromdiphenylether,
- 4'-Fluor-2,3',4,6-tetrabromdiphenylether,
- 4'-Fluor-2,3,3',4,5,6-hexabromdiphenylether,
- 3'-Fluor-2,4,4'-trichlorbiphenyl und
- 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3'-fluordiphenylmethan,
- 1-Fluor-2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin,
- 2-Fluor-1,4,6,9-tetrachlordibenzo-p-dioxin,
- 4-Fluor-1,3,6,7,8,9-hexachlordibenzofuran,
- 3,3'-Dibrom-4,4'-difluordiphenyliodoniumchlorid,
- 4,4'-Dichlor-3,3',5,5'-tetrafluordiphenyliodoniumchlorid,
- 2,3,3',4,5,5',6,6'-Octabrom-2,4'-difluor-diphenylether,
- 4-Methyl-2,2',5,6-tetrachlor-3,3'-difluor-diphenylmethan,
- 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluordibenzofuran und
- 1,2,3,7,8,9-Hexachlor-4,6-difluor-dibenzo-p-dioxin,

ausgewählt sind.

20. Verfahren zu Herstellung von kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, fluorierten aromatischen Verbindungen I, IV oder V mit zwei

Benzolringen in ihrer Grundstruktur gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (1) ein symmetrisches, difluoriertes oder tetrafluoriertes Iodoniumsalz der allgemeinen Formel (VIII):



worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

t 1 oder 2,

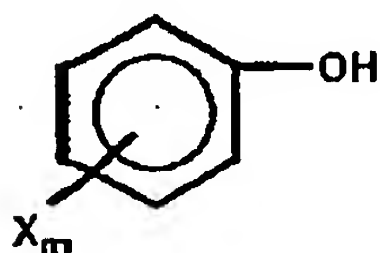
n 0 oder ganze Zahl von 1 bis 4,

q ganze Zahl von 1 bis 4,

X Chlor, Brom und/oder Iod und

Y Säureanion;

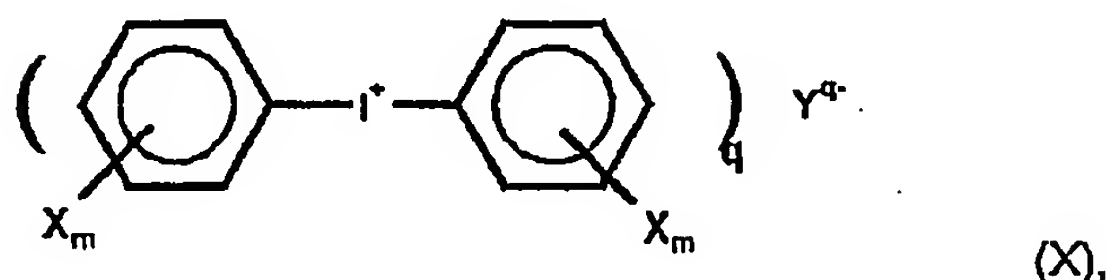
mit einem chlorierten, bromierten und/oder iodierten Phenol der allgemeinen Formel (IX):



worin der Index  $m = 0$  oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 und die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

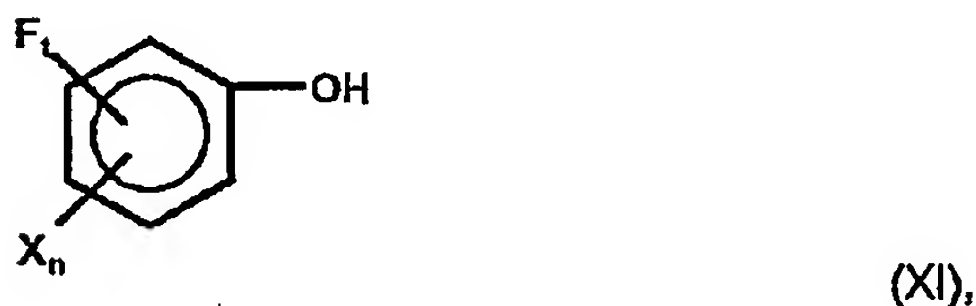
umsetzt mit den Maßgabe, dass  $m =$  eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn  $n = 0$ ; oder alternativ

- (2) ein symmetrisches, nicht fluoriertes Diphenyliodoniumsalz der allgemeinen Formel (X):



worin die Variablen  $X$  und  $Y$  und die Indizes  $m$  und  $q$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben;

mit einem monofluorierten oder difluorierten Phenol der allgemeinen Formel (XI):



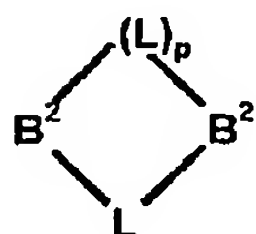
worin der Index  $n$  und die Variable  $X$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben und der Index  $t = 1$  oder  $2$ ;

umsetzt, mit den Maßgaben, dass  $m =$  eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn  $n = 0$ , und  $n =$  eine ganze Zahl von 1 bis 4, wenn  $m = 0$ .

21. Verfahren zu Herstellung von kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, fluorierten aromatischen Verbindungen der allgemeinen I, II oder IV bis VII mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (1) eine chlorierte, bromierte und/oder iodierte, aromatische Verbindung mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur der allgemeinen Formel XII oder XIII:

5



(XIII);

10

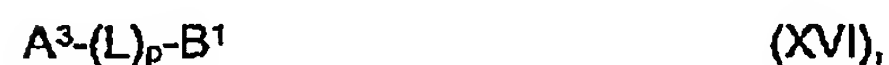
worin die Variablen  $B^1$ ,  $B^2$  und  $L$  und der Index  $p$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Phenylreste  $B^1$  oder  $B^2$  chloriert, bromiert und/oder iodiert ist; monofluoriert oder difluoriert oder alternativ

15

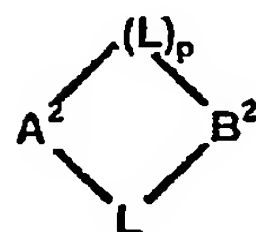
- (2) eine monofluorierte oder difluorierte, aromatische Verbindung mit zwei Benzolringen in ihrer Grundstruktur der allgemeinen Formel XIV bis XIX:



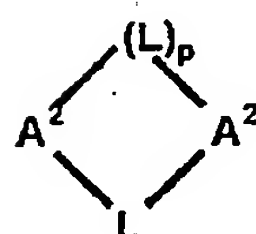
20



25

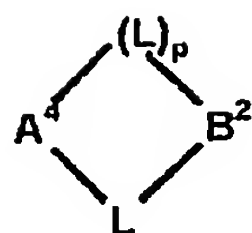


(XVII),



(XVIII) oder





(XIX);

5            worin die Indizes und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, der Maßgabe, dass die Phenylreste A¹ bis A⁴ und B¹ und B² nicht chloriert, bromiert oder iodiert sind,

chloriert, bromiert und/oder iodiert oder alternativ

10

(3) ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes Benzolderivat mit einem bromierten und/oder iodierten, monofluorierten oder difluorierten Benzol oder Alkylbenzol oder einem bromierten und/oder iodierten, chlorierten, monofluorierten oder difluorierten Benzol oder Alkylbenzol umgesetzt oder

15

(4) ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes, monofluoriertes oder difluoriertes Benzolderivat mit einem bromierten und/oder iodierten Benzol oder Alkylbenzol oder einem bromierten und/oder iodierten, chlorierten Benzol oder Alkylbenzol umgesetzt.

20

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Benzolderivat eine Benzolborsäure ist.

25    23. Verfahren zur Herstellung von kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, difluorierten oder tetrafluorierten Diphenyliodoniumsalzen der allgemeinen Formel III gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man ein chloriertes, bromiertes und/oder iodiertes, monofluoriertes oder difluoriertes Benzol mit Iodysulfat umgesetzt.

30

24. Verwendung der kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, monofluorierten Verbindungen der allgemeinen Formel I, II oder IV bis VII gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 und der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 20 bis 22 hergestellten kongeneren, chlorierten,

bromierten und/oder iodierten, monofluorierten Verbindungen der allgemeinen I, II oder IV bis VII in der Analytik organischer Verbindungen.

25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die kongeneren, chlorierten, bromierten und/oder iodierten, monofluorierten Verbindungen der allgemeinen Formel I, II oder IV bis VII in der Analytik von halogenierten organischen Verbindungen verwendet werden.
26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel I, II oder IV bis VII,
- als interne Standards oder Surrogatstandards, die gemeinsam mit ihren Stammverbindungen physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse durchlaufen und anschließend gemeinsam mit diesen oder getrennt von diesen detektiert und/oder analysiert werden,
  - als externe Standards, die anstelle ihrer Stammverbindungen physikalische, chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Kalibrierung dieser Prozesse durchlaufen und getrennt von den Stammverbindungen analysiert und/oder detektiert werden, und/oder
  - als Modellverbindungen, die anstelle ihrer Stammverbindungen chemische und/oder biologische Prozesse zu Zwecken der Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchlaufen und deren Reaktionsprodukte detektiert und/oder analysiert werden.

---

verwendet werden.

27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Stammverbindungen kongenere, chlorierte, bromierte und/oder iodierte Diphenylether, Biphenyle, Diphenylmethane, Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**